

Schlussbericht vom 15.05.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 20803 N

Thema

Untersuchung der Auswirkung von Wasserstoff-Zumischungen ins Erdgasnetz auf industrielle Feuerungsprozesse in thermoprozesstechnischen Anlagen – Auswirkungen auf die Produktqualität von metallischen Werkstoffen und die gasführende Installation

Berichtszeitraum

01.09.2019 bis 30.11.2021

Forschungsvereinigung

Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Hafenstr. 101, 45356 Essen

Forschungseinrichtung(en)

1. Gas- und Wärme-Institut Essen e.V., Hafenstr. 101, 45356 Essen
2. Technische Hochschule Köln, Institut für Werkstoffanwendung, Betzdorfer Straße 2, 50679 Köln

Gefördert durch:

Inhalt

1	Zusammenfassung.....	1
2	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	2
2.1	Anlass für den Forschungsantrag/ Ausgangssituation/ Stand der Forschung	3
2.1.1	Stand der Technik: Wasserstoffinduzierte Korrosion	6
3	Forschungsziele/Ergebnisse/ Lösungsweg	23
3.1	Forschungsziele	23
3.2	Angestrebte Forschungsergebnisse	23
3.2.1	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	24
3.3	Lösungsweg zur Erreichung der Forschungsziele	25
4	Experimentale Vorgehensweise	26
4.1	Untersuchte Werkstoffe und Thermoprozesse.....	26
4.1.1	Auswahl Stähle für die Schmelz- und Glühversuche	26
4.1.2	Auswahl der Nichteisenmetalle für die Schmelzversuche	28
4.1.3	Festlegung der Glüh- und Schmelzversuche	30
4.1.4	Auswahl der Rohrleitungswerkstoffe	33
4.1.5	Parameter der Auslagerung in Druckwasserstoff	38
4.2	Verwendete Gasgemische und Gasmischanlage.....	39
4.3	Verwendetes Brennersystem	41
4.4	Aufbau des Versuchsofen.....	43
4.5	Auswahl zerstörende und zerstörungsfreie Werkstoffprüfungen	44
4.5.1	Elektrolytische Beladung.....	44
4.5.2	Wasserstoffgehaltsanalysen.....	46
4.5.3	Metallographische Untersuchungen	48
4.5.4	Raster-Elektronen-Mikroskop (REM).....	48
4.5.5	Zugversuch	49
4.5.6	Umlaufbiegeversuch.....	52
5	Versuchsergebnisse und Beurteilung.....	55

5.1	Vorversuche: Elektrolytische Beladung von Zugproben aus dem Werkstoff P355NL2 ...	55
5.2	Elektrolytische Beladung von Zugproben aus dem Werkstoff S960QL.....	56
5.2.1	Metallographische Untersuchungen	57
5.2.2	Wasserstoffgehaltsanalyse.....	57
5.2.3	Ergebnisdarstellung des Zugversuchs	57
5.2.4	Ergebnisdarstellung und Auswertung der REM-Aufnahmen.....	59
5.3	Elektrolytische Beladung von Zugproben aus dem Werkstoff Cu-DHP.....	61
5.3.1	Wasserstoffgehaltsanalysen.....	61
5.3.2	Ergebnisdarstellung des Zugversuchs	61
5.3.3	Ergebnisdarstellung und Auswertung der REM-Aufnahmen.....	62
5.4	Ergebnisdiskussion der elektrolytischen Beladungen	62
5.5	Ergebnisse Glühversuche – Wärmebehandlung P355NL2	64
5.5.1	Metallographische Untersuchungen	64
5.5.2	Wasserstoffgehaltsanalyse.....	66
5.5.3	Auswertung des Zugversuchs.....	66
5.6	Ergebnisdiskussion der Wärmebehandlung.....	67
5.7	Ergebnisse Umschmelzversuche von Aluminium.....	68
5.7.1	Metallographische Untersuchungen	69
5.7.2	Wasserstoffgehaltsanalysen.....	70
5.7.3	Ergebnisdarstellung des Zugversuches.....	73
5.8	Ergebnisse Umschmelzversuche von Kupfer.....	75
5.9	Ergebnisse der Umschmelzversuche von Messing.....	76
5.9.1	Metallographische Untersuchungen	77
5.9.2	Wasserstoffgehaltsanalyse.....	79
5.9.3	Ergebnisdarstellung des Zugversuches.....	80
5.10	Ergebnisdiskussion der Umschmelzversuche von Aluminium, Kupfer und Messing	83
5.11	Ergebnisse des Bestandsmaterials der Erdgasinfrastruktur – Elektrolytische Beladung und Druckwasserstoffauslagerung	85
5.11.1	Elektrolytische Beladung der Bestandsmaterialien	85

5.11.2	Auslagerung in Druckwasserstoff von Zugproben aus dem Bestandsmaterial und dem Werkstoff S960QL	90
5.12	Ergebnisdiskussion der elektrolytischen Beladung und der Druckwasserstoffauslagerung der Bestandsmaterialien der Gasinfrastruktur und des S960QL	93
6	Lösungsstrategien.....	97
7	Ausblick	98
8	Handlungsempfehlungen	99
9	Projektplan	101
9.1	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten	102
10	Gegenüberstellung von Forschungszielen und Forschungsergebnissen.....	103
11	Nutzen der Forschungsergebnisse	104
11.1	Wissenschaftlich-technischer Nutzen	104
11.2	Wirtschaftlicher Nutzen für KMU.....	105
12	Transfermaßnahmen in die Wirtschaft	106
13	Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts	107
14	Danksagungen	108
15	Literaturverzeichnis.....	109

1 Zusammenfassung

Die ambitionierten und dennoch dringlichen Klimaziele des Pariser Abkommens fordern sowohl die nationale und regionale Politik als auch die Industrie zu zügigem Handeln auf. Zur Erreichung dieser Ziele sind erhebliche Anstrengungen erforderlich, um die CO₂-Emissionen um das erforderliche Maß zu reduzieren. Der stete Ausbau der erneuerbaren Energien, vor allem der Wind- und Solarkraft, führt aufgrund erheblicher Fluktuationen zu einem wachsenden Ungleichgewicht von Angebot und Nachfrage. Um dieser Entwicklung zu begegnen, bedarf es einer Energiespeichermöglichkeit, die in der Lage ist, für eine Stabilisierung des Netzes zu sorgen. Das Stromnetz selbst eignet sich aufgrund der sehr geringen Speicherkapazität hierfür nicht.

Die Power-to-Gas Technologie beruht auf der Nutzung elektrischer Energie zur elektrolytischen Herstellung von Wasserstoff und der anschließenden Einspeisung in das Erdgasnetz, wodurch eine Kopplung von Strom- und Erdgasnetz erreicht wird. Dies führt, neben vielen Vorteilen zwangsläufig auch zu fluktuierenden H₂-Anteilen des Erdgases. Es ist davon auszugehen, dass mit zunehmender Anwendung dieser Technologie der Wasserstoffanteil im Erdgas steigt. Eine Abschätzung des zu erwartenden Maximalanteils ist noch nicht möglich. Denkbar wäre langfristig sogar ein vollständiger Ersatz fossilen Erdgases durch H₂. Betreiber industrieller Thermoprozessanlagen sehen sich daher zukünftig möglicherweise mit stark schwankenden Brenngasbeschaffungen konfrontiert, deren Auswirkungen auf die Produkte der Thermoprozesse vielfach noch nicht bekannt sind.

In dem vorangegangenen IGF-Forschungsvorhaben 18518N [1] wurden die Veränderungen der Verbrennungsprozesse mit wasserstoffreichem Erdgas untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der Beeinflussung von feuerungstechnischen Größen und dem Emissionsverhalten lag. Demgegenüber ist der Gegenstand des vorliegenden Forschungsprojektes die Untersuchung der Auswirkungen von H₂-haltigen Erdgasgemischen auf die Qualität von Produkten aus Thermoprozessen speziell aus dem Metallbereich. Des Weiteren wird der Einfluss von Wasserstoffzumischungen in das Erdgas auf typische Werkstoffe von Gasleitungen und Armaturen betrachtet, damit die Betreiber solcher Anlagen bereits jetzt in der Lage sind, mögliche Veränderungen zu beurteilen und rechtzeitig Vorkehrungen zu treffen.

Es konnte dargelegt werden, welche Auswirkungen bei der Verbrennung von H₂-reichen Erdgasen zu erwarten sind. Für den Prozess der wasserstoffinduzierten Korrosion wurden wichtige Einflussfaktoren genannt und entsprechende Handlungsempfehlungen aufgezeigt.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Der Anteil der erneuerbaren Energieträger an der nationalen Stromproduktion Deutschlands steigt stetig und ist im Jahr 2021 auf insgesamt 41,1 % gestiegen [2]. Die wesentlichen Energieträger sind dabei Windkraft, Photovoltaik, Wasserkraft und Biomasse. Eine Herausforderung dieses politisch und gesellschaftlich induzierten Wandlungsprozesses ist ein wachsendes Ungleichgewicht zwischen Stromangebot und -nachfrage, da im Gegensatz zu konventionellen, auf fossilen Energieträgern und Kernenergie basierenden Kraftwerken die Stromerzeugung aus Wind und Sonne hohen Fluktuationen unterliegt [3]. Diese Ungleichgewichte zwischen Erzeugung und Nachfrage müssen ausgeglichen werden, um langfristig eine funktionierende und sichere Stromversorgung sowohl für die Industrie als auch für die Privathaushalte sicherzustellen. Da das Stromnetz praktisch keine Speicherkapazitäten aufweist, müssen entsprechende Speichertechnologien eingesetzt werden, um einen Ausgleich zu erreichen, z. B. Pumpspeicherkraftwerke. Diese Speichertechnologien sind auf Grund ihrer geringen Kapazitäten und zeitlichen Verfügbarkeit allerdings nur eingeschränkt einsetzbar [4], [5]. Ein weiterer Ansatz der mittel- bis langfristigen Speicherung von Strom liegt in der Kopplung der Sektoren Elektrizitäts- und Wärmeversorgung. Dies wird möglich durch die Umwandlung von überschüssigem, regenerativ erzeugtem Strom in Wasserstoff mittels Elektrolyse und lokaler Speicherung in Gastanks oder die anschließende Einspeisung in das Erdgasnetz, wobei das vorhandene Erdgasnetz zum funktionalen Stromspeicher wird. Verschiedene Nutzungskonzepte zur Erzeugung von Wasserstoff (Power-to-Gas) sowie zur Rückverstromung, z. B. in Gasturbinenanlagen (Gas-to-Power), werden zurzeit im Rahmen von Demonstrationsprojekten auf ihre technische und wirtschaftliche Eignung hin untersucht [6], [7], [8]. Seitens der Energie- und Gasversorger besteht ein großes Interesse daran, mittel- und langfristig Wasserstoff entweder direkt in das europäische Erdgasnetz in größeren Mengen einzuspeisen oder den Wasserstoff lokal zur Speicherung von Energie zu verwenden. Gerade die Herstellung von so genannten „Hythanen“ - also Erdgas/Wasserstoffgemischen - wird als vielversprechend erachtet, da sie energetisch günstiger ist als die synthetische Herstellung von Erdgas und einen Beitrag zur Dekarbonisierung leistet [9]. Die Bedeutung von Wasserstoff als Energieträger wird folglich immer weiter zunehmen. Durch die Einspeisung in das Gasnetz wird jedoch die Gasbeschaffenheit, d. h. die Zusammensetzung des Gasgemisches beeinflusst. Für die Betreiber von thermoprozesstechnischen Anlagen bedeutet dies, dass sie sich auf den zunehmenden Einsatz von Brenngasen mit höheren H₂-Anteilen einstellen müssen. Dieser Anteil kann zudem gewissen Schwankungen unterworfen sein, je nach der räumlichen Position und der aktuellen Auslastung von Power-to-Gas-Anlagen zur Wasserstoffherzeugung und -einspeisung in das Gasnetz. Diese Fluktuationen in der Brenngaszusammensetzung können zu einem veränderten Verbrennungs-, Schadstoff- und Wärmeübertragungsverhalten führen, welche bei der Auslegung und dem Betrieb von Thermoprozessanlagen berücksichtigt werden müssen, um die Produktqualität, die Effizienz, die Prozessstabilität aber auch das Schadstoffverhalten der Anlage nicht zu beeinträchtigen [10]. Hinzu kommt, dass der Brennstoff Wasserstoff - verglichen mit Erdgas - unterschiedliche Stoffeigenschaften aufweist, wobei insbesondere die Dichte, die laminare Flammgeschwindigkeit, der Heiz- bzw. Brennwert und die Zündgrenzen zu nennen sind. Weitgehend unberücksichtigt ist hingegen der Aspekt einer möglichen Beeinflussung der Produktqualität und einer Veränderung der Materialeigenschaften der gasführenden Installationen. Die Emissionen der Verbrennung wasserstoffreicher Brenngase unterscheiden sich von denen der weitgehend wasserstofffreien Erdgase. Im Zusammenhang mit den abweichenden Stoffeigenschaften von H₂ können daher, vor allem bei direkt beheizten Prozessen, identische Produkteigenschaften nicht von vorneherein unterstellt werden. Die erhöhte Versprödung einiger

Werkstoffe bei längerer Wasserstoffeinwirkung ist bekannt und vielfach ursächlich für eine Limitierung des Wasserstoffanteils im Erdgas bei einigen Anwendungen [12], [13].

2.1 Anlass für den Forschungsantrag/ Ausgangssituation/ Stand der Forschung

In vielen Studien gilt Wasserstoff als vielversprechender Energieträger der Zukunft [14]. Wasserstoff kann leicht gespeichert werden und wird bei der Verbrennung CO₂-frei zu Wasser umgesetzt. Vor dem Hintergrund der CO₂-Zertifizierung von Industrieanlagen gewinnt dieses Vorgehen immer mehr an Bedeutung. Auch bei Prozessen der Biomassevergasung wird ein Produktgas mit hohem Wasserstoffanteil erzeugt [15], welches vor Ort zur Verbrennung in Industrieprozessen eingesetzt werden kann. Die politisch induzierte steigende Nutzung regenerativer Stromerzeugungstechnologien im großindustriellen Maßstab führt zudem dazu, dass signifikante Stromerzeugungskapazitäten in erheblicher Entfernung von großen Stromabnehmern entstehen. Dazu müssen die entsprechenden Mengen Strom durch das Netz transportiert werden. Wegen der starken Schwankungen der regenerativen Stromerzeugung wird der Strom nicht mehr ausschließlich entsprechend der Nachfrage an verhältnismäßig wenigen Einspeisepunkten, sondern in immer stärkerem Maße aufgrund der aktuell verfügbaren und dezentral vorhandenen Stromerzeugungskapazität in das Netz eingespeist. Das erschwert die Steuerung und Regelung der Stromnetze zusätzlich. Da es nur wenig realisierbare Möglichkeiten gibt, elektrischen Strom direkt in großen Mengen zu speichern, werden die Anforderungen an das europäische Stromnetze zunehmend anspruchsvoller, um die Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Ein Lösungsansatz ist, die elektrische Energie, die in Zeiten geringer Stromnachfrage anfällt, zu nutzen, um mit Hilfe der Elektrolyse aus Wasser Wasserstoff zu erzeugen. Dieser könnte dann entweder direkt an der Speicherstätte mit Hilfe von Brennstoffzellen o. ä. in elektrischen Strom umgesetzt oder direkt in das Gasnetz eingespeist werden, um dort das Erdgas zu einem gewissen Anteil zu substituieren. Durch die Nutzung von temporären Spitzen bei der Stromerzeugung zur Wasserstoffproduktion kann die Belastung der Stromnetze reduziert werden, zumal sich die elektrische Energie in Form von Wasserstoff günstig speichern lässt. Die wachsende Verbreitung von Biomassevergasungsanlagen ist eine weitere Quelle für ein Brenngas mit hohem H₂-Anteil. Während politisch starkes Interesse an der zunehmenden Verbreitung von Wasserstoff bzw. Brenngasen mit hohen Wasserstoffkonzentrationen besteht, ist die Sichtweite in der thermoprozesstechnischen Industrie verhaltener [16] [17]. Dennoch werden sich die industriellen Anwender von Gas, etwa in der Glas- oder Metallindustrie, auf veränderte Brenngaszusammensetzungen mit potentiell höheren und vor allem fluktuierenden Wasserstoffanteilen einstellen müssen. Das Gleiche gilt für die Hersteller von Brennersystemen und Messgeräten. Wie bereits angedeutet, stellt das Power-to-Gas-Konzept eine Möglichkeit dar, den mittels Elektrolyse gewonnenen Wasserstoff entweder direkt oder nach Umwandlung in Methan (Methanisierung) in das Gasnetz einzuspeisen. Dabei kann es sich entweder um ein separates, abgeschlossenes Netz handeln, welches branchenintern als „Insellösung“ bezeichnet wird, aber auch um das öffentliche Erdgasnetz [18]. Derzeit sind in Deutschland mehrere Pilotanlagen in Betrieb oder in der Planung, in denen Wasserstoff aus überschüssiger elektrischer Energie gewonnen und dann weiter genutzt wird [19] [20]. In den Anlagen wird Wasserstoff entweder vor Ort verstromt oder mittels Methanisierung in synthetisches Erdgas umgewandelt und dann in das Gasnetz eingespeist. An wenigen Standorten wie der Pilotanlage in Falkenhagen in Brandenburg von E.ON, wird auch Wasserstoff direkt in das Erdgasnetz eingespeist.

Im Hinblick auf Kosten, Emissionsreduktion und Einsparungen im Bereich von Emissionszertifikaten sind solche Anlagen auf mittel- bis langfristige Sicht vorstellbar. In Power-to-Gas-Pilotanlagen werden die wesentlichen Prozessschritte, wie die Elektrolyse, Wasserstoffzwischenlagerung, Methanisierung und

Rückverstromung untersucht [21]. Bei den meisten der hier beschriebenen Anlagen liegt der Schwerpunkt auf der direkten Rückverstromung oder auf der Einspeisung von synthetischem Erdgas nach einem zusätzlichen Methanisierungsschritt. Lediglich die Demonstrationsanlage der E.ON in Falkenhagen speist Wasserstoff direkt in das Erdgasnetz ein. Auch im Ausland wird über Power-to-Gas und die Wasserstoffeinspeisung in Erdgasnetze nachgedacht. Auf der niederländischen Insel Ameland wurde im Zeitraum von 2007 bis 2012 in einem abgekoppelten Netz regenerativ erzeugter Wasserstoff von bis zu 20 Vol.-% in das lokale Verteilnetz eingespeist, wobei insgesamt 14 Häuser mit Gas für Heizungen, Warmwasserzeugung und zum Kochen beliefert wurden [22] [23]. Ein vergleichbarer Versuch hat Anfang 2014 in Dünkirchen in Frankreich begonnen, wo u. a. ein Wohngebiet mit Erdgas mit bis zu 20 Vol.-% Wasserstoffanteil versorgt werden soll [24]. Eine wichtige Fragestellung, die sich aus der steigenden Zumischung von Wasserstoff in das Erdgasnetz ergibt, ist, wie sich die veränderte Gaszusammensetzung auf das Verbrennungsverhalten des Gases auswirkt. In Deutschland sind die zulässigen Eigenschaften wie Brennwert, Wobbe-Index und relative Dichte des in den Gasnetzen verteilten Erdgases im DVGW Arbeitsblatt G 260 definiert [25]. Dem Wobbe-Index als Gasaustauschgröße kommt dabei eine besondere Bedeutung zu [26]. **Abbildung 1** zeigt die definierten Grenzen der H- und L-Gase nach G 260, die für die öffentliche Gasversorgung gültig sind. Der Gasversorger muss gewährleisten, dass das von ihm bereitgestellte Gas im öffentlichen Netz zu jeder Zeit diese Kriterien erfüllt. Zudem sind einige Grenzwerte hinsichtlich der Wasserstoffkonzentrationen im verteilten Erdgas zu beachten.

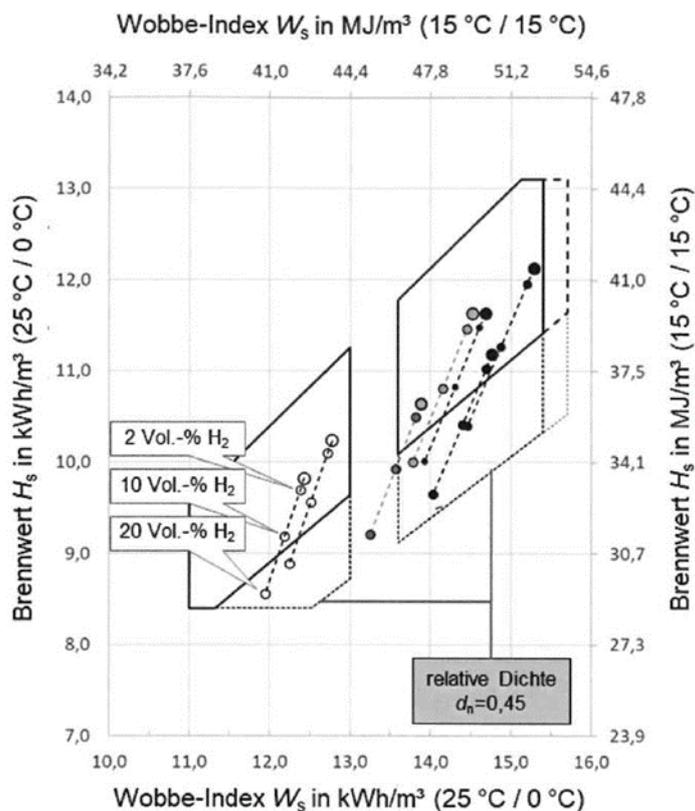


Abbildung 1: Grenzen der Gaskennwerte in Deutschland [27]

Bei der Wasserstoffzumischung in das öffentlich zugängliche Netz ist grundsätzlich immer zu berücksichtigen, dass die definierten Grenzen für relative Dichte, Brennwert und Wobbe-Index eingehalten werden

müssen. Diese Grenzen sind in **Abbildung 1** dargestellt. **Abbildung 1** zeigt auch, dass für einige der in Deutschland vertriebenen Gase die Kennzahlen schon bei einer Zumischung von lediglich 5 Vol.-% Wasserstoff außerhalb des Gültigkeitsbereichs der H- und L-Gase liegen. Darüber hinaus ist eine detailliertere Analyse mit der möglichen Wasserstoffeinspeisung für weitere in Deutschland dargebotene Grundgase abgebildet. Bei Inselnetzen wie z. B. bei den Versuchen in den Niederlanden und Frankreich sind lokal deutlich höhere Wasserstoffkonzentrationen realisierbar [23] [24].

Neben den Aspekten, wie Wasserstoff überhaupt aus regenerativen Quellen erzeugt und in ein Netz eingespeist werden kann, ist die Frage von besonderer Bedeutung, wie Gasanwendungen in Haushalten, Gewerbe und Industrie auf höhere H₂-Konzentrationen im Brenngas reagieren. Hierbei ist zu beachten, dass die Anforderungsprofile in den verschiedenen Sektoren sehr unterschiedlich sind.

Industrielle Thermoprozesse sind in der Regel auf die Verwendung von Erdgas ausgelegt, welches direkt aus dem öffentlichen Gasnetz bezogen wird. Die industriellen Betriebserfahrungen zeigen, dass viele verfahrenstechnische Prozesse empfindlich auf Veränderungen in der Brenngaszusammensetzung reagieren. Dies ist auch bei ähnlichen Heizwerten und Wobbe-Indices der Fall. In mehreren Forschungsvorhaben am Gas- und Wärme-Institut Essen e.V. konnte gezeigt werden, dass bei Schwankungen der Erdgasbeschaffenheit innerhalb der zulässigen Grenzen für Wobbe-Index, Brennwert und relativer Dichte mit erheblichen Auswirkungen hinsichtlich der Effizienz, Produktqualität und Emissionen zu rechnen ist [28] [29].

Es ist wahrscheinlich, dass fluktuierende Wasserstoffanteile im Erdgas ähnliche Auswirkungen haben werden. Erfahrungen [30] belegen zudem, dass Gasqualitäten sich im Netz kaum vermischen, sodass der Endverbraucher eine Veränderung der Gasbeschaffenheit direkt erfährt. Daher steht die Frage im Raum, in welchem Ausmaß Brenngase mit höherem H₂-Anteil, Einfluss auf die Thermoprozesse und deren Produkte verursachen. **Abbildung 2** stellt die Stoffeigenschaften von Wasserstoff dar, welche sich deutlich gegenüber denen von Erdgas unterscheiden.

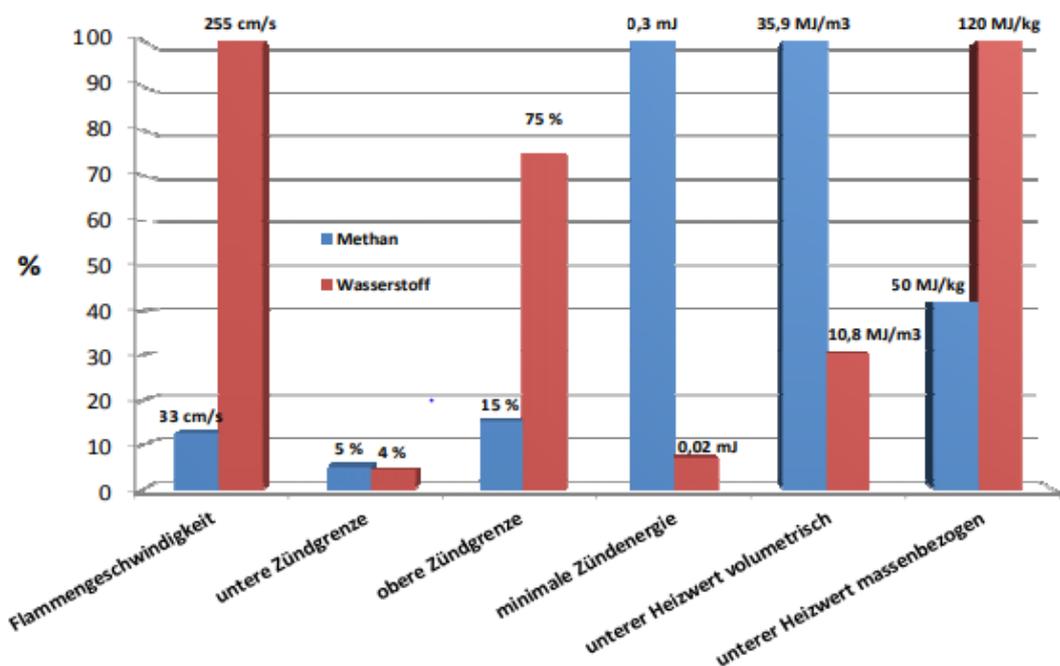


Abbildung 2: Stoffeigenschaften Erdgas/Wasserstoff-Gemisch [27]

Die geringe Dichte von Wasserstoff macht zudem wesentlich größere Brenngasvolumenströme nötig, da der volumetrische Brennwert eines Erdgas-Wasserstoff-Gemischs mit steigendem H₂-Gehalt abnimmt. So

liegen die Brennwerte von Methan und Wasserstoff um etwa 68 % auseinander, die Normdichten um fast 88 %. Die Wobbe-Indices der beiden Gase unterscheiden sich jedoch lediglich um etwa 10 %. Zudem werden die adiabate Flammentemperatur und der Brennwert zunehmend entkoppelt, d. h. trotz sinkender volumetrischer Brennwerte steigt die adiabate Flammentemperatur an.

Manche Quellen folgern aus den geringfügigen Veränderungen der Flammgeschwindigkeiten, dass eine geringe Wasserstoffbeimischung kaum Auswirkungen auf das Betriebsverhalten von Gasbrennern aufweist [31]. Allerdings liegt der Schwerpunkt bei diesen Untersuchungen eher auf häuslichen Gasanwendungen. Auch bei den Feldversuchen in den Niederlanden und in Frankreich wurden ausschließlich die Auswirkungen auf häusliche Gasgeräte untersucht [22] [24]. Durch die adaptive Substitution von Erdgas durch Wasserstoff sinkt der CO₂-Anteil im Abgas, der H₂O-Anteil steigt und somit ändern sich auch die Strahlungs- und Wärmeübertragungseigenschaften des Abgases, dass bei vielen industriellen Thermoprosessen in direktem Kontakt mit den Produkten steht.

2.1.1 Stand der Technik: Wasserstoffinduzierte Korrosion

Eine Schädigung durch die Wechselwirkung von metallischen Werkstoffen mit Wasserstoff kann unter Wasserstoffatmosphäre oder durch andere chemische Reaktionen, bei denen atomarer Wasserstoff beteiligt oder freigesetzt wird, auftreten. Die Lebensdauer der betroffenen Werkstoffe wird vermindert und es kann zum Verlust der Verarbeitbarkeit sowie der Zähigkeit kommen. Diese mögliche Art der Schädigung betrifft aktuell und vor allem zukünftig chemische und petrochemische Anlagen, wie beispielsweise die Erdgasinfrastruktur, die für den Transport und für die Lagerung von Erdgas und auch Erdgas-Wasserstoff-Gemischen zuständig ist [32].

Aktuell ist die Einspeisung von elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff in das Erdgasnetz nach DVGW-Regelwerk in der 2. Gasfamilie (methanreiche Gase, z. B. Erdgas H und L) geregelt, die auf H₂-Zumischungen erweitert wurde. Die möglichen Wasserstoffgehalte im Erdgas sind laut neuestem DVGW-Regelwerk G 260 (Ausgabe 09/2021) von verschiedenen Aspekten, z. B. der Einhaltung der Grenze der relativen Dichte, Einschränkungen der bestehenden Gasinfrastruktur, der genutzten Materialien, der eingesetzten Messverfahren oder der zulässigen Änderungsgeschwindigkeit der möglichen H₂-Konzentrationen abhängig.

„... Aktuell kann deshalb kein einheitlicher Grenzwert für eine Zumischung von Wasserstoff in die Gasinfrastruktur festgelegt werden. ...“ [25].

Zukünftig soll der Wasserstoffanteil im Erdgasnetz allerdings erhöht werden, sodass sich Betreiber solcher Anlagen mit der wasserstoffinduzierten Schädigung intensiv auseinandersetzen müssen. Bei einer Steigerung der Wasserstoffkonzentration und der damit verbundenen Wechselwirkung zwischen Metall- und Wasserstoffatomen kann es zu einer „Versprödung“ des Werkstoffes kommen. Die Schädigung erfolgt dabei an der Oberfläche durch eine chemische Reaktion und wird der Schadenskategorie der Korrosion zugeordnet. Die Bruchdehnung A nimmt ab und eine Reduzierung der Zähigkeit und des Dehnungsvermögens führen, wie oben schon erwähnt, zu einer Verkürzung der Lebensdauer und somit zur Verminderung der Gebrauchsfähigkeit des Werkstoffes. Diese Art der Korrosion wird als wasserstoffinduzierte Korrosion oder auch umgangssprachlich als Wasserstoffversprödung bezeichnet und ist in DIN EN ISO 8044 unter den bekannten Korrosionstypen aufgelistet [4]. Die wasserstoffinduzierte Korrosion hängt dabei von zahlreichen Parametern bzw. Einflussfaktoren ab, die den Korrosionsvorgang beeinflussen. Typische Einflussfaktoren, die zu unterschiedlichen Korrosionsarten führen, sind:

- Art des Werkstoffes,
- Oberflächenbeschaffenheit des Werkstoffes,
- Art und Konzentration der Legierungselemente,

- Gefügestruktur,
- Belastungszustand,
- Temperatur,
- Druck,
- chemische Zusammensetzung des Mediums.

Je nach Einflussfaktor wird zwischen chemisch-, elektrochemisch- oder physikalisch-chemisch-induzierter Wasserstoffkorrosion unterschieden. Ein Druckwasserstoffangriff in Form von heißem Gas bei Temperaturen größer als 200 °C wird bspw. der chemisch induzierten Wasserstoffkorrosion zugeordnet. **Abbildung 3** zeigt die Systematik der unterschiedlichen Korrosionsarten je nach Art der Beanspruchung.

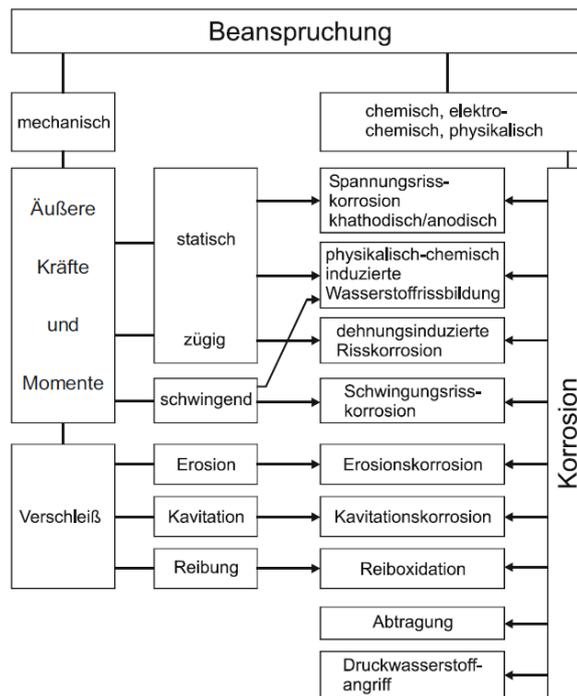


Abbildung 3: Korrosionsarten je nach Beanspruchung [11]

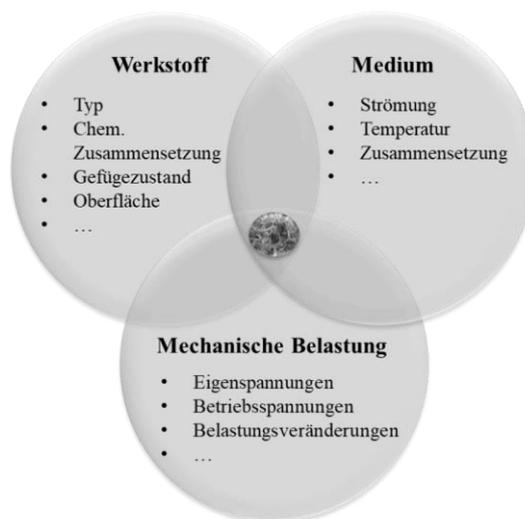


Abbildung 4: Wechselwirkungen zwischen Werkstoff, Medium und mechanischer Belastung [6]

Die wasserstoffinduzierte Korrosion ist demnach eine komplexe Verknüpfung der Wechselwirkungen zwischen Medium-, Werkstoff- und Belastungsbedingungen (siehe **Abbildung 4**) und lässt sich nicht verallgemeinern.

Um die Abfolge der wasserstoffinduzierten Korrosion bzw. der Wasserstoffversprödung besser verstehen zu können, ist es notwendig den Gesamtprozess in die Teilschritte *Wasserstoffeintrag, Löslichkeit, Transport und Einlagerung* ins Metallgitter und die daraus entstehenden Arten und Mechanismen der Korrosion einzeln voneinander in den nächsten Kapiteln zu betrachten und zu erläutern

Wasserstoffeintrag

Wasserstoff kann durch einen chemischen Angriff bzw. durch chemische Reaktionen mit Flüssigkeiten und/oder Gasen an der Oberfläche in den Werkstoff eindringen, sich einlagern und dort für die bereits genannten Schäden sorgen. So kann dieser über die verschiedensten Vorgänge in den Werkstoff gelangen. Oft läuft dies in wässrigen Elektrolyten durch kathodische Wasserstoffabscheidung, zum Beispiel beim Galvanisieren, sprich beim Veredeln der Werkstoffoberfläche oder bei Korrosionsvorgängen wie dem Rosten von Autokarosserien an feuchter Luft ab. Dabei wird die Aufnahme von Wasserstoff in den Werkstoff durch flüssige Medien verursacht. Beim Schweißen zum Beispiel geschieht die Aufnahme durch ein gasförmiges Medium. Grundsätzlich geschieht die Wasserstoffaufnahme in metallischen Werkstoffen durch atomaren Wasserstoff, der an der Werkstoffoberfläche adsorbiert wird und schließlich in den Werkstoff diffundiert. Es wird also bei der Aufnahme von Wasserstoff zwischen zwei Medien bzw. Phasen unterschieden [7] [32]

- Aufnahme von Wasserstoff aus der Flüssigphase
- Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase

Die Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase ist im Rahmen der Druckwasserstoffbelastungen und der Ofenversuche von Bedeutung. Wohingegen die Aufnahme von atomarem Wasserstoff aus wässrigen Medien im Zusammenhang mit den elektrolytischen Belastungen behandelt wird.

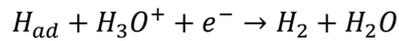
Aufnahme von Wasserstoff aus der Flüssigphase

Liegt atomarer Wasserstoff an der Grenzfläche zum Metall vor, wie es beispielsweise bei der elektrolytischen Metallabscheidung der Fall ist, kann es zu einer nennenswerten Wasserstoffaufnahme aus der Flüssigphase kommen. Die Adsorption von Wasserstoff und das Rekombinieren des atomaren zu molekularem Wasserstoffes laufen dabei nach der Volmer- und Tafel-/Heyrovsky-Reaktion ab. Zunächst entsteht durch die Reaktion von Oxoniumionen mit den Elektronen vom Metall adsorbierter Wasserstoff an der Metalloberfläche gemäß Gleichung 1 (Gl. 1) [7] [32].



Der adsorbierte, atomare Wasserstoff kann schließlich unter der Voraussetzung der genannten Wechselwirkungen von Werkstoff, Medium und Belastung ins Metall diffundieren. Ein Teil des adsorbierten Wasserstoffes rekombiniert allerdings nach der Tafel- (Gl. 2) oder Heyrovsky-Reaktion (Gl. 3) wieder zu molekularem Wasserstoff.





Gl. 3

Der so gebildete molekulare Wasserstoff kann nicht vom Metall absorbiert werden, entweicht schließlich als Gas und trägt nicht zur wasserstoffinduzierten Korrosion bei. Der diffusibele, atomare Wasserstoff sorgt allerdings für die möglichen Schäden im Werkstoff. Eine Erhöhung der Konzentration des adsorbierten, atomaren Wasserstoffes führt gleichermaßen zu einer Erhöhung der vom Metall aufgenommenen Wasserstoffmenge, da ein Gleichgewicht zwischen beiden Konzentrationen besteht. Je höher die Konzentration des adsorbierten Wasserstoffes ist, desto größer ist die Gefahr eines wasserstoffinduzierten Korrosionsschadens [7] [32].

Wichtig zu erwähnen ist, dass Promotoren und Inhibitoren die Adsorptions- und die damit einhergehende Absorptionsrate in der Flüssigphase beeinflussen können. Es wird also zwischen Reaktionen in wässrigen Elektrolytlösungen mit und ohne Promotoren/Inhibitoren unterschieden. Promotoren, auch Rekombinationsinhibitoren genannt, verhindern die Rekombination von adsorbiertem zu molekularem Wasserstoff und erhöhen somit die Wasserstoffaktivität an der Phasengrenze Werkstoff/Elektrolyt. Durch die erhöhte Wasserstoffaktivität an der Oberfläche des Metalls kann somit mehr atomarer Wasserstoff ins Metallgitter diffundieren. Typische Promotoren sind beispielsweise H_2S , CO , CO_2 , HCN oder $HSCN$. Inhibitoren hingegen hemmen bzw. verhindern die Absorption des Wasserstoffes [8] [32].

Da die Wasserstoffaktivität bei elektrochemischen Reaktionen ohne Promotoren auf Grund der schnelleren Rekombination zu molekularem Wasserstoff sehr gering ist, kann es nur zur Absorption von Wasserstoff kommen, wenn eine dynamische/plastische Beanspruchung des Werkstoffes vorliegt. Extrem hochfeste Stähle mit Streckgrenzen von $R_e > 1.200 \text{ N/mm}^2$ bilden dabei eine Ausnahme. Diese Stähle können auch ohne die Anwesenheit von Promotoren bei statischer Belastung adsorbierten Wasserstoff aufnehmen. Es reichen schon geringe Mengen an adsorbierten Wasserstoff aus, um wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden bei hochfesten Werkstoffen auszulösen [32].

Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase

Wasserstoff, der durch elektrochemische Reaktion an der Oberfläche erzeugt wird, liegt atomar vor und kann nach der Adsorption vom Werkstoff absorbiert werden. Bei der Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase, beispielsweise durch Druckwasserstoff, liegt dieser zunächst molekular vor. Voraussetzung für einen gasförmigen Wasserstoffeintritt ist dabei ein Vorgang aus drei Teilschritten:

1. Adsorption des Wasserstoffmoleküls
2. Dissoziation der chemischen Verbindung und Adsorption des atomaren Wasserstoffes
3. Absorption und anschließende Diffusion des Wasserstoffatoms

Allerdings verfügt molekularer Wasserstoff aus der Gasphase über eine geringe Neigung an Metalloberflächen zu adsorbieren. Grund dafür sind andere Elemente in der Atmosphäre, wie beispielsweise Sauerstoff, Kohlenmonoxid oder auch Kohlenstoffdioxid, die sich an der Oberfläche des Werkstoffes anlagern und so Oxid- bzw. Adsorptionsschichten bilden. Damit es zur Adsorption und Dissoziation des Wasserstoffmoleküls kommen kann, müssen verschiedene Bedingungen bezüglich des Mediums oder der mechanischen Beanspruchung des Werkstoffes erfüllt sein. **Abbildung 5** zeigt den gesamten Vorgang von der Adsorption des Wasserstoffmoleküls bis zur Absorption und der anschließenden Diffusion des Wasserstoffatoms.

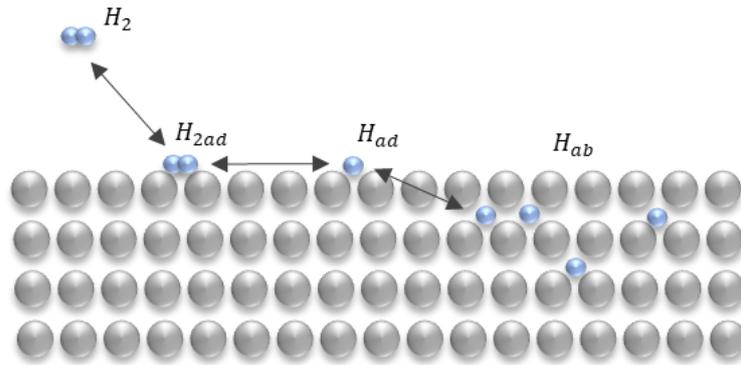


Abbildung 5: Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase (Quelle: TH Köln)

Grundsätzlich müssen hochreine Wasserstoffpartialdrücke ($p_H \geq 100$ bar) und erhöhte Temperaturen ($T > 200$ °C) vorhanden sein, damit Wasserstoff aus der Gasphase in den Werkstoff diffundieren kann. Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C haben besonders die Gaszusammensetzung und Reinheit des Wasserstoffgemisches einen starken Einfluss darauf, ob Wasserstoff adsorbieren und für anschließende Schäden sorgen kann. Bereits sehr geringe Mengen Sauerstoff (ca. 200 – 500 vpm) können für eine vollständige Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion sorgen [32].

Bei Raumtemperatur (RT) spielt neben dem Reinheitsgrad des Gasmisches auch der Belastungszustand des Werkstoffes eine entscheidende Rolle, ob es zur Wasserstoffaufnahme kommen kann oder nicht. Wird der Werkstoff bei RT so stark mechanisch beansprucht, dass sich dieser verformt und frische, aktive Oberflächenbereiche entstehen, kann Wasserstoff aus der Gasphase auch bei RT aufgenommen werden. Grund hierfür sind die neugebildeten Versetzungstufen an der Probenoberfläche. Aus dieser Erkenntnis haben anschließende Untersuchungen gezeigt, dass der Oberflächenzustand des Werkstoffes ebenso einen Einfluss auf den Schädigungsgrad hat. Hierzu wurden Langsamzugversuche mit Feinkornbaustählen und höherfesten, niedriglegierten Druckbehälterstählen unter 100 bar Wasserstoffatmosphäre durchgeführt (siehe **Abbildung 6**). Ein Teil der Zugproben wurde vor den Versuchen mit feinem Schleifpapier (Körnung 600) und die restlichen Proben mit grobem Schleifpapier (Körnung 80) behandelt.

Bei der Auswertung der Brucheinschnürung Z wurde festgestellt, dass es bei grobgeschliffener Oberfläche zur deutlichen Abnahme der Brucheinschnürung sowie zur kaum feststellbaren Streuung kam [9], [32].

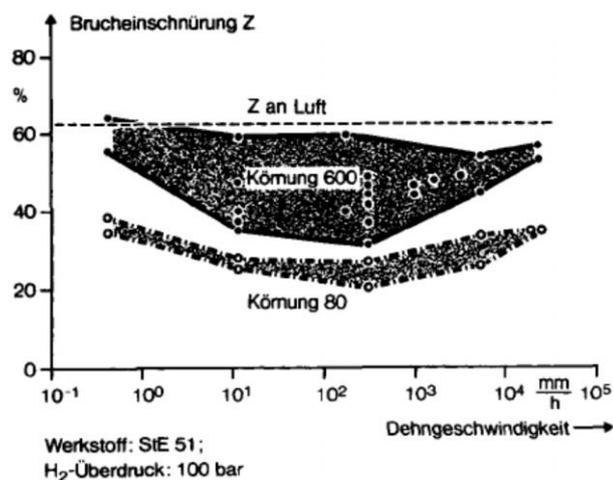


Abbildung 6: Einfluss des Oberflächenzustandes von Feinkornbaustählen und hochfesten, niedriglegierten Druckbehälterstählen auf den Schädigungsgrad durch Druckwasserstoff [9]

Sobald das Wasserstoffgasgemisch rein genug und der Werkstoff mechanisch belastet ist, kommt es zunächst zur Adsorption des molekularen Wasserstoffs, also der Anreicherung von H₂ an der Oberfläche des Werkstoffes. Allerdings kann das Wasserstoffmolekül nicht in das Metallgitter diffundieren. Hierzu muss das Wasserstoffmolekül dissoziiert und der gebildete atomare Wasserstoff erneut adsorbiert werden. Da die Anlagerung von atomarem Wasserstoff an Gleitstufen einen energetisch günstigeren Zustand im Vergleich zur Molekülstruktur darstellen, resultiert eine Dissoziation des Wasserstoffmoleküls. Nach der Dissoziation erfolgt die Absorption und Diffusion des Wasserstoffatoms im Metallgitter [32].

Die Temperatur, der Wasserstoffpartialdruck, der Oberflächenzustand des Metalls, die Reinheit des Wasserstoffgases und der Belastungszustand sind dementsprechend von großer Bedeutung, ob und wie stark eine Schädigung durch gasförmigen Druckwasserstoff entstehen kann [7], [32].

Löslichkeit, Transport und Einlagerung von Wasserstoff im Metallgitter

Nachdem Wasserstoff aus der Gas- bzw. Flüssigphase atomar an der Werkstoffoberfläche vorliegt, wird dieser vom Metall nach dem Sievertschen Gesetz gemäß Gleichung 4 absorbiert. Die Konzentration c des gelösten Wasserstoffs ist dabei vom Wasserstoffpartialdruck p_H abhängig. Das Ausmaß der Löslichkeit bzw. der Aufnahme von Wasserstoff gibt die Proportionalitätskonstante, oder auch Sievert-Konstante K_s an. Diese Konstante ist sowohl temperatur- als auch legierungsabhängig [10], [11].

$$c = K_s \sqrt{p_H} \quad \text{Gl. 4}$$

c = Konzentration des gelösten Wasserstoffs in mol·m⁻³

K_s = Sievert-Konstante in mol/m³Pa^{0,5}

p_H = Wasserstoffpartialdruck in bar

Bei niedrigen Temperaturen ist die Absorption von Wasserstoff im Metall überwiegend vom Wasserstoffpartialdruck abhängig [10].

Eine Erhöhung der Temperatur hat allerdings einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit und den anschließenden Transport von Wasserstoff. **Abbildung 7** zeigt den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der gelösten Wasserstoffmenge bei konstantem Druck ($p = 1$ bar) [10].

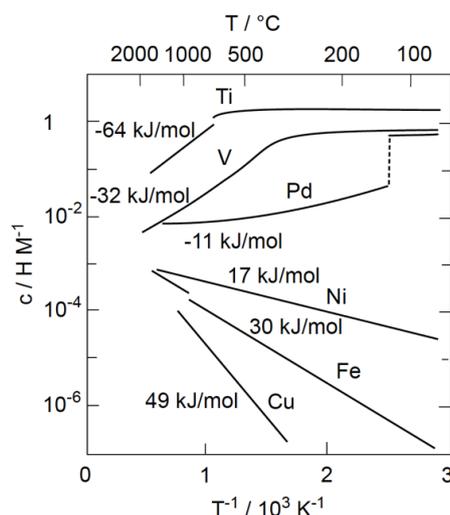


Abbildung 7: Zusammenhang zwischen Temperatur und gelöster Wasserstoffmenge bei 1 bar [10]

Dabei ist zu erwähnen, dass die Löslichkeit von Wasserstoff bei einer Temperaturerhöhung stark elementabhängig ist. Bei Elementen mit negativer Lösungsenthalpie (exothermer Lösungsvorgang) von Wasserstoff, wie Titan (Ti: -64 kJ/mol) oder Vanadium (V: -32 kJ/mol), kommt es bei einer Erhöhung der Temperatur zum Abfall der Löslichkeit. Eine Zunahme der Löslichkeit von Wasserstoff ist bei Elementen mit positiver Lösungsenthalpie (endothermer Lösungsvorgang) zu erkennen. Wasserstoff weist bei hohen Temperaturen in Kupfer (Cu: 49 kJ/mol) oder Eisen (Fe: 30 kJ/mol) eine deutlich bessere Löslichkeit auf als bei niedrigen Temperaturen. Bei sehr hohen Temperaturen von $T > 2.000 \text{ °C}$ nimmt die Löslichkeit von Wasserstoff allerdings in allen Elementen ähnliche Werte an [10].

Nachdem der Wasserstoff interstitiell gelöst wurde, besetzt dieser auf Grund seiner geringen Größe bevorzugt die Zwischengitterplätze. Das Wasserstoffatom gibt dabei sein Elektron an das Elektronengas des Metalls ab und liegt somit als Proton im Metallgitter vor [32]. Durch die hohe Beweglichkeit der Protonen, resultieren hohe Diffusionsgeschwindigkeiten, sodass der gelöste, diffusibele Wasserstoff über interstitielle Diffusion im Metallgitter verteilt werden kann und Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden. Die Teilchenstromdichte j_i , d.h. die Anzahl der Atome i , die pro Zeiteinheit die Fläche A_F , in einem Konzentrationsgefälle (Konzentrationsgradient) ∇c_i durchwandern, wird gemäß Gleichung 5 durch das 1. Fick'sche Gesetz bestimmt. Dabei ist die Stromdichte j_i entgegen der Diffusionsrichtung proportional zum Konzentrationsgefälle ∇c_i und kann durch den Diffusionskoeffizienten D_i beschrieben werden [12].

$$j_i = \frac{1}{A_F} \cdot \frac{\partial i}{\partial t} = -D_i \nabla c_i \quad \text{Gl. 5}$$

j_i = Teilchenstromdichte in $1/\text{cm}^2\text{s}$

i = Anzahl der Atome

A_F = Querschnittsfläche in cm^2

D_i = Diffusionskoeffizient in cm^2/s

∇c_i = Konzentrationsgefälle

Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt im Fall der wasserstoffinduzierten Korrosion den Teilchenstrom der ideal gelösten Wasserstoffatome, die auf Grund der erhöhten H-Konzentration an der Metalloberfläche über Zwischengitterplätze ins Metallgitter transportiert werden.

Einen besonders großen Einfluss auf den Transport und die Löslichkeit von Wasserstoff hat allerdings die Gitterstruktur der Metalle. Verantwortlich dafür sind die unterschiedliche Anzahl und Größe der Tetraeder- und Oktaeder-Lücken, in denen sich der gelöste Wasserstoff vorzugsweise anlagert (siehe **Abbildung 8**). Austenitische Stähle mit kubisch-flächenzentriertem (kfz) Gitter sind beispielsweise für eine wasserstoffinduzierte Korrosion wenig bis gar nicht anfällig. Trotz der höheren Wasserstofflöslichkeit im kfz-Gitter (siehe **a**) in **Abbildung 8**), die aus der höheren relativen Größe der Oktaeder-Lücken resultiert, ist die Beweglichkeit der Wasserstoffatome im kfz-Gitter deutlich geringer als bei Stählen mit kubisch-raumzentriertem (krz) Gitter. Für ferritische und martensitische Stähle mit krz-Gitter, die eine geringe Wasserstofflöslichkeit aufweisen als austenitische Stähle, besteht allerdings auf Grund der hohen Diffusionsgeschwindigkeiten, die um mehrere Zehnerpotenzen höher sind, die Gefahr einer Schädigung durch wasserstoffinduzierte Korrosion. Verantwortlich dafür ist die niedrigere Packungsdichte und die höhere Anzahl an Lücken im kubisch-raumzentrierten Gitter (siehe **b**) und **c**) in **Abbildung 8**). **Tabelle 1** zeigt den Unterschied der Diffusionskoeffizienten bei 200 °C in Ferrit und Austenit [8] [32].

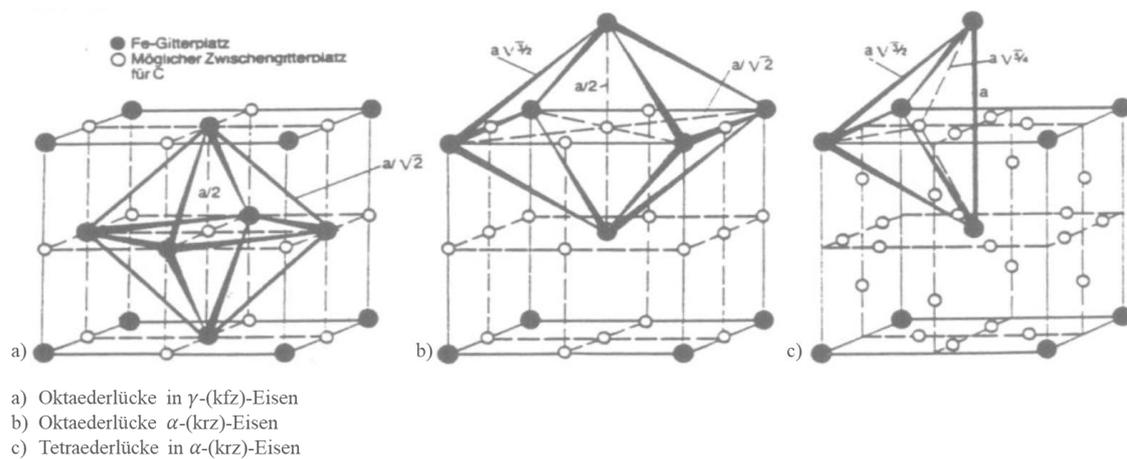


Abbildung 8: Darstellung der Zwischengitterplätze im kfz- und krz-Eisen [32]

Tabelle 1: Diffusionskoeffizienten bei 200 °C von Austenit und Ferrit [32]

Gefüge	Diffusionskoeffizient D_i bei 200 °C [cm^2/s]
Austenit (kfz-Gitter)	$3 \cdot 10^{-8}$
Ferrit (krz-Gitter)	$4 \cdot 10^{-4}$

Wie bereits erwähnt, ist die Löslichkeit von diffusiblem bzw. ideal gelöstem Wasserstoff von der Gitterstruktur, dem Wasserstoffpartialdruck und der Temperatur abhängig. Wasserstoff kann aber nicht nur interstitiell gelöst, sondern auch an Fehlstellen gebunden vorliegen. Es wird deshalb zwischen an Fehlstellen gebundenem und diffusiblem Wasserstoff unterschieden. Die Fehlstellen des Metallgitters, in der Literatur oft als sog. „traps“ bezeichnet, stellen für den Wasserstoff energetisch günstige Aufenthaltsorte dar, an denen der interstitiell gelöste Wasserstoff adsorbiert werden oder sogar zu molekularem Wasserstoff rekombinieren kann. Besonders bei tiefen Temperaturen unterhalb von RT wird Wasserstoff an „traps“ gebunden. Somit resultiert insgesamt eine deutlich höhere Wasserstofflöslichkeit bei niedrigen als bei hohen Temperaturen [32]. Typische Aufenthaltsorte bzw. „traps“ für Wasserstoff sind Leerstellen, Substitutionsatome, gelöste Legierungselemente, Versetzungen, Korngrenzen, innere Phasengrenzflächen, Poren, Einschlüsse, Ausscheidungen und Lunker. Die unterschiedlichen Gitterfehler weisen dabei ebenfalls unterschiedliche Bindungsenergien auf. Auf Grund dessen werden die „traps“ nach ihrer Bindungsenergie E_B in zwei Kategorien aufgeteilt [32]:

$$\text{flache „traps“: } |E_B| < 30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} H$$

$$\text{tiefe „traps“: } |E_B| > 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} H$$

An flachen „traps“ wird Wasserstoff an den geweiteten Zwischengitterplätzen oder an Versetzungen gebunden. Die Bindungsenergie ist sehr gering und eine Bewegung des Wasserstoffes im Metallgitter ist nach einer Desorption des Atoms wieder möglich. Wasserstoff, der an tiefen „traps“, wie Korngrenzen, Versetzungskernen oder Phasengrenzflächen, gebunden ist, kann rekombinieren und ist somit nicht mehr im Gitter frei beweglich. Zapffe und Sims stellten demnach 1941 die älteste Theorie der wasserstoffinduzierten Korrosion auf [32]. Dabei handelt es sich um die Drucktheorie, die nach Angaben von Prof. Pohl

bereits veraltet und nicht mehr gültig ist [6] [13]. Sie besagt, dass atomar gelöster Wasserstoff im Werkstoffinneren, z. B. an Versetzungen oder Einschlüssen rekombinieren, dort für eine Druckerhöhung und eine anschließende Werkstoffschädigung sorgen kann.

Allerdings ist nach aktuellen Erkenntnissen bekannt, dass Wasserstoff, der an tiefen „traps“ gebunden und nicht mehr frei beweglich ist, keinen negativen Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften hat. Wasserstoff, der an flachen „traps“ gebunden vorliegt, hat hingegen einen negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften und sorgt für die typischen Schäden einer wasserstoffinduzierten Korrosion [13]. **Tabelle 2** sind die unterschiedlichen Bindungsenergien der verschiedenen „traps“ zu entnehmen.

Tabelle 2: Bindungsenergie E_B von verschiedenen „traps“ [32]

Haftstelle	E_B [kJ/mol]
0-dimensional:	
C interst. gelöst	-3,3
H interst. gelöst	-4,2
Mn substit. gelöst	-8,7
Cr substit. gelöst	-9,6
V substit. gelöst	-15,4
Si substit. gelöst	< -20
Leerstelle	-46
1-dimensional:	
Versetzungskern (Schraube)	-30
Versetzungskern (gemischt)	-59
2-dimensional:	
Korngrenze	-58,6
Fe ₃ C-Grenzfläche	< -84
3-dimensional:	
elast. Spannungsfeld einer Versetzung	-20
1/2 H ₂ (Gas, Pore)	-28,6

Die Anzahl und Art der Legierungselemente haben neben der Gitterstruktur, dem Wasserstoffpartialdruck und der Temperatur ebenso einen Einfluss auf die Diffusion und die Löslichkeit von Wasserstoff. Sowohl interstitiell gelöste Legierungselemente wie Kohlenstoff (C) als auch substituierte Legierungselemente wie Molybdän (Mo), Vanadium (V), Titan (Ti), Niob (Nb) oder Zirconium (Zr) führen zu einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten und somit zur Reduzierung der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes. Eine Erhöhung des Kohlenstoff-Gehalts führt somit zur Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei Substitutionsatomen beobachtet. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt ab und es resultiert eine Erhöhung der Löslichkeit von Wasserstoff. Verantwortlich dafür sind die größeren Atomradien der Substitutionsatome, die dafür sorgen, dass es zur Ausweitung der Zwischengitterplätze und der damit verbundenen trapping-Effekte kommt. [8] [32].

Nachfolgend werden zusätzlich noch Besonderheit der Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und den beiden Nichteisenmetallen Aluminium und Kupfer vorgestellt, da sich die Effekte der wasserstoffinduzierten Korrosion z.T. anders darstellen als es bei den Eisenmetallen der Fall ist.

Wechselwirkungen von Wasserstoff mit Aluminium

Aluminiumwerkstoffe lassen sich in drei Hauptgruppen unterteilen: Reinaluminium, Aluminium-Knetlegierungen und Aluminium-Gusslegierungen. Bei den Knet- und Gusslegierungen unterscheidet man zusätzlich noch zwischen nicht-aushärtbaren und aushärtbaren Legierungen. Knetlegierungen weisen eine

hohe Duktilität auf, sodass sie für Umformvorgänge besonders geeignet sind [33]. Gusslegierungen sind im Vergleich hierzu nur durch das Gießen verarbeitbar. Inwieweit es sich um aushärtbare oder nicht-aushärtbare Knet- oder Gusslegierungen handelt, hängt von den Legierungselementen ab. Alle Aluminiumlegierungen weisen ein kfz-Gitter auf.

Generell ist die Löslichkeit von Gasen im festen als auch im flüssigen Aluminium sehr gering [34] [35]. Eine Ausnahme stellt jedoch Wasserstoff dar. Ähnlich wie bei der zuvor beschriebenen Löslichkeit von Wasserstoff in Stahl folgt auch bei Aluminium die allgemeine Wasserstofflöslichkeit dem Sievertschen Gesetz (vgl. Gl. 4) [36]. **Abbildung 9** zeigt die Wasserstofflöslichkeit in Aluminium im schmelzflüssigen und festen Zustand.

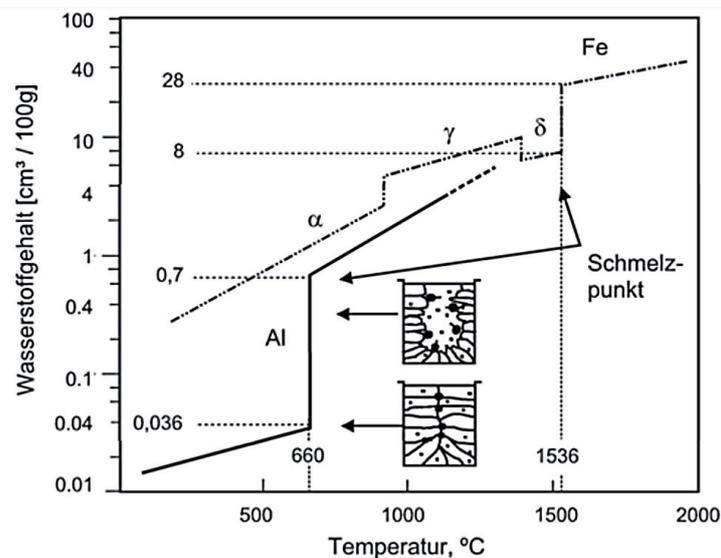


Abbildung 9: Wasserstofflöslichkeit im schmelzflüssigen und festen Zustand von Aluminium (Al) und Eisen (Fe) [34]

Abbildung 9 zeigt, dass die Löslichkeit von Wasserstoff im festen Zustand bei Aluminium viel geringer ist als bei Eisenwerkstoffen. Bei 660 °C, dem Solidus-Liquidus-Übergang, erfährt die Löslichkeit von Wasserstoff in Aluminium jedoch einen sprunghaftigen Anstieg. Die Wasserstofflöslichkeit nimmt im schmelzflüssigen Zustand um den Faktor 20 von 0,05 cm³/100 g Al auf 1 cm³/100 g Al zu [34] [37]. Aufgrund der Ausbildung der schützenden Aluminiumoxidschicht (Al₂O₃) ist eine Absorption des Wasserstoffs im festen Zustand in der Regel nicht möglich. Erst wenn die geschlossene Oxidschicht infolge eines korrosiven Angriffs oder durch mechanische Belastungen unterbrochen wird, können Wasserstoffmoleküle an der frischen Metalloberfläche dissoziieren und atomarer Wasserstoff vom Metallgitter absorbiert werden [36]. Im Aluminiumgitter wird atomarer Wasserstoff interstitiell gelöst und besetzt Zwischengitterplätze [34]. Da die Wasserstofflöslichkeit bei der Erstarrung der Aluminiumschmelze stark abnimmt, entsteht eine Übersättigung des Wasserstoffs im Kristallgitter, was wiederum zur Rekombination zu H₂ und damit zur Porenbildung führt. Die Porenbildung erfolgt hauptsächlich an schon vorhandenen inneren Oberflächen, wie z. B. an Oxideinschlüssen, Phasengrenzen oder Ausscheidungen [34].

Bei Knetlegierungen ist die Gefahr der Porosität infolge von diffundiertem Wasserstoff gering. Durch nachträgliches Warm- oder Kaltumformen wird das Gefüge durchgeknetet, was dazu führt, dass die Poren geschlossen werden [34]. Da bei Gusslegierungen keine weiteren Umformprozesse stattfinden, muss das Auftreten von Poren infolge von Wasserstoff noch während des Schmelzvorgangs, z. B. durch Entgasen, unterbunden werden.

Auch bei Aluminium spielen die Legierungselemente bei der Wasserstoffaufnahme und -diffusion eine wichtige Rolle. So werden Aluminium-Silizium-Gusslegierungen beispielsweise mit den Legierungselementen Strontium (Sr) oder auch Natrium (Na) veredelt. Diese sogenannte Veredelung wird bei Aluminium-Silizium-Gusslegierungen angewandt und hat das Ziel einer gleichmäßigen Silizium-Ausscheidung. Eine Zugabe von Strontium im Bereich zwischen 150 ppm bis 300 ppm führt dazu, dass sich die von Natur aus spröde eutektische Silizium-Phase in einer verfeinerten fasrigen Struktur ausscheidet [38]. Wie in **Abbildung 10** zu erkennen, scheidet sich die Silizium-Phase ohne Veredelung durch Strontium in plattenartigen Strukturen **(a)** aus, wohingegen eine geringe Zugabe von Sr zu einem feinkörnigen Gefüge führt.

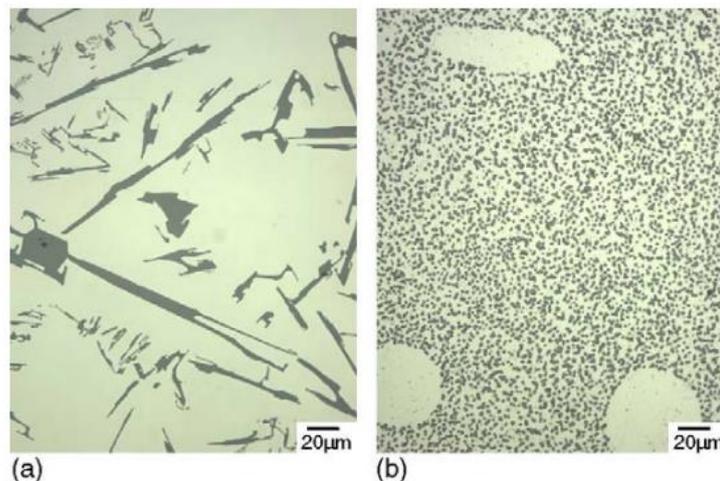


Abbildung 10: Vergleich der Siliziummorphologie in **(a)** unmodifizierten und **(b)** Sr-modifizierten untereutektischen Aluminium-Silizium [38]

Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass die Zugabe von Strontium zu einer erhöhten Wasserstoffaufnahme im schmelzflüssigen Zustand [39], [40] führt. Aufgrund des allgemein sehr geringen Legierungsgehalts von Strontium (150 ppm - 300 ppm) sind die Auswirkungen auf eine erhöhte Wasserstoffaufnahme jedoch als gering zu bewerten. Im Vergleich dazu haben andere Haupt- und Nebenlegierungselemente einen größeren Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme.

Abbildung 11 zeigt den Einfluss verschiedener Legierungselemente auf die Wasserstofflöslichkeit. Wie zu erkennen, wird die Wasserstoffaufnahme von den Elementen Lithium (Li), Magnesium (Mg) und Titan (Ti) gesteigert, wohingegen, Silizium (Si), Kupfer (Cu), Eisen (Fe) und Zink (Zn) zu einer Verringerung der Wasserstoffaufnahme führen.

Im Allgemeinen führt die Aufnahme von Wasserstoff vor allem bei Aluminiumgusslegierungen zu Porenbildung und damit zu einer Herabsetzung der mechanischen Kennwerte.

Neben Um- und Urformvorgängen tritt Porenbildung infolge von Wasserstoff auch bei Schweißvorgängen auf, wenn das Schmelzbad im direkten Kontakt zu einer Feuchtigkeitsquelle steht. Im Allgemeinen führen Poren in Aluminiumlegierungen und deren Schweißnähten zu einer verminderten Festigkeit und Duktilität [36] [40] [42]. Des Weiteren können Wasserstoffversprödungen bei Aluminium auch in Kombination mit Spannungsrisskorrosionen stattfinden [34]. Infolge einer chemischen Reaktion mit der feuchten Umgebung bildet sich Wasserstoff, der an der frischen Aluminiumoberfläche dissoziiert und absorbiert wird. Dieser reichert sich dann an unter Zugspannung stehenden Korngrenzen an. Dieses Phänomen tritt vor

allem bei Zugspannung quer zur Walzrichtung auf [34]. Auch hier hängt die Empfindlichkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion von der Legierungszusammensetzung und dem Behandlungszustand des Werkstücks ab.

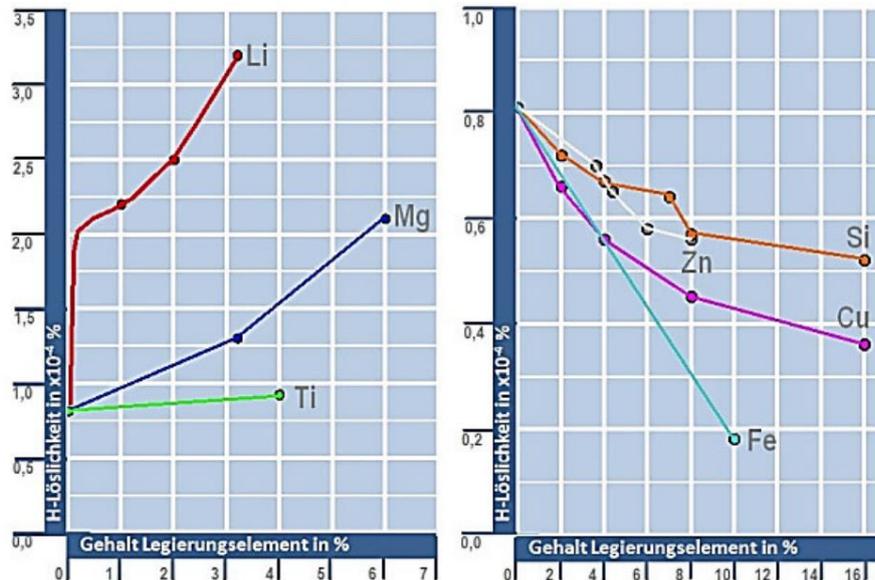


Abbildung 11: Einfluss verschiedener Legierungselemente auf die Wasserstofflöslichkeit in Aluminiumlegierungen [41]

Wechselwirkungen von Wasserstoff mit Kupferlegierungen

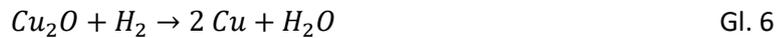
Auf Grund der sehr guten Wärmeleitfähigkeit, der guten Kaltumformbarkeit und der hohen Korrosionsbeständigkeit werden Kupferwerkstoffe vermehrt eingesetzt. Durch den Zusatz von Legierungselementen unterscheidet man u. a. zwischen Bronze (Kupfer-Zinn-Legierung), Neusilber (Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen) und Messing (Kupfer-Zink-Legierungen). Technisch von Bedeutung sind neben den unlegierten Kupferarten hauptsächlich Messing-Legierungen bzw. anderweitige Legierungen mit z. B. Aluminium.

Bei unlegiertem Kupfer wird zwischen sauerstoffhaltigem und sauerstofffreiem Kupfer unterschieden. In **Tabelle 3** sind die verschiedenen unlegierten Kupfer-Arten und deren chemische Zusammensetzung aufgeführt. Im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Metallen spricht man bei Kupfer und seinen Legierungen nicht von Wasserstoffversprödung sondern von Wasserstoffkrankheit [6]. Im Allgemeinen ist sauerstoffhaltiges Kupfer (Cu-ETP und Cu-OF) anfälliger für die Wasserstoffkrankheit [43].

Tabelle 3: Bezeichnung und chemische Zusammensetzung von unlegierten Kupfer-Arten [33]

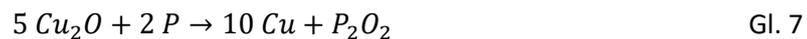
Kurzname/ Werkstoffnummer	Chemische Zusammensetzung
Cu-ETP/ 2.0065	Cu \geq 99,90 % Sauerstoff (O) = 0,005 - 0,04 %
Cu-OF/ 2.0040	Cu \geq 99,95 % O \leq 0,001%
Cu-DLP/ 2.0076	Cu \geq 99,90 % Phosphor (P) = 0,005 - 0,014 %
Cu-DHP/ 2.0090	Cu \geq 99,90 % P = 0,015 - 0,04 %

Sauerstoff soll im Kupfer mögliche Verunreinigungen durch Oxidation abbinden, da diese einen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Kupfers haben. Wenn jedoch Wasserstoff in sauerstoffhaltiges Kupfer diffundiert, führt dies zur Reduktion des an Sauerstoff gebundenen Kupfers unter Bildung von Wasserdampf (vgl. Gl. 6). Auf Grund der Größe des Wasserdampfmoleküls kann dieses nicht mehr aus dem Kristallgitter diffundieren und sammelt sich entlang der Korngrenzen unter hohem Druck an, was zu Rissbildung führt [43], [44].



Da Kupfer sowohl im festen als auch flüssigen Zustand Wasserstoff lösen kann, kann eine Wasserstoffaufnahme sowohl bei Wärmebehandlungs- als auch bei Schweißprozessen stattfinden. Demnach ist die Schweißbarkeit von sauerstoffhaltigem Kupfer eingeschränkt und sollte nur unter vollständiger Schutzgasatmosphäre stattfinden [43]. Auch Wärmebehandlungen in feuchten bzw. wasserstoffhaltigen Atmosphären führen zu Versprödungen des Werkstoffes und sind zu vermeiden [32].

Um die Anfälligkeit einer Wasserstoffkrankheit von unlegiertem Kupfer zu verringern, wird mit Hilfe von Desoxidationsmitteln der Sauerstoff abgebunden (vgl. Gl. 7) [45]. Am häufigsten verwendet wird Phosphor. Cu-DHP und Cu-DLP haben einen geringen Phosphorgehalt (vgl. **Tabelle 3**), was zur Abbindung des Sauerstoffs nach Gl. 7 führt.



Durch die Desoxidation mit Phosphor verbleiben geringe Anteile (vgl. **Tabelle 3**) in der Kupferschmelze, was zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führt, da Phosphor in diesem Zusammenhang als Verunreinigung angesehen wird. Somit führt die Desoxidation mit Phosphor zwar zu einer verringerten Leitfähigkeit des Kupferwerkstoffes, jedoch sind diese Kupferlegierungen weniger anfällig für die Wasserstoffkrankheit.

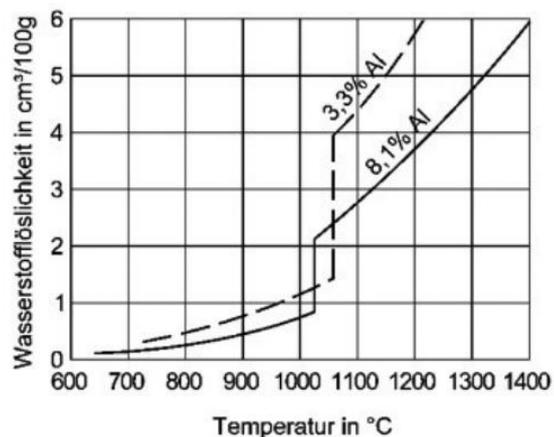


Abbildung 12: Wasserstofflöslichkeit in Abhängigkeit der Temperatur und des Aluminiumgehalts von Kupfer-Aluminium-Legierungen [46]

Kupfer-Aluminium-Legierungen zeigen eine starke Abhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit von Temperatur und Aluminiumgehalt. Wie in **Abbildung 12** zu erkennen, steigt die Wasserstofflöslichkeit mit Zunahme der Temperatur.

Der sprunghafte Anstieg der Löslichkeit der dargestellten Legierungen mit 3,3 % Al und 8,1 % Al ist auf den Solidus-Liquidus-Übergang im Bereich zwischen 1.000 °C – 1.100 °C zurückzuführen. Zudem zeigt sich eine geringe Wasserstofflöslichkeit bei einem höheren Aluminiumgehalt.

Messing bzw. Kupfer-Zink-Legierungen sind in der Regel unempfindlich gegenüber der Wasserstoffkrankheit, da Zink, ähnlich wie Phosphor, als Desoxidationsmittel wirkt und so die Legierung sauerstofffrei ist [32] [47].

Arten und Mechanismen der wasserstoffinduzierten Korrosion

Wasserstoff kann interstitiell gelöst oder an Fehlstellen gebunden vorliegen und somit unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Werkstoff eingehen. Um die möglichen Schäden dieser Wechselwirkungen beschreiben zu können, wurden verschiedene Mechanismen und Theorien der wasserstoffinduzierten Korrosion diskutiert und aufgestellt. Bei Stählen gibt es mehrere mögliche Mechanismen, die zur wasserstoffinduzierten Korrosion führen, wobei eine Kombination der verschiedenen Theorien am wahrscheinlichsten ist [8, 32, 48, 49]. Im Vergleich dazu ist sich die Literatur bei dem Großteil der Nichteisenmetalle einig, dass der Hauptmechanismus, der zu wasserstoffinduzierten Versprödungen führt, auf einen chemischen Versprödungsmechanismus, der Hydridbildung, zurückzuführen ist. Um die Art bzw. die Erscheinungsform der wasserstoffinduzierten Korrosion besser feststellen zu können, werden die unterschiedlichen Mechanismen und Schädigungen in chemische und metallphysikalische Reaktionen unterteilt [32].

- **Chemische Reaktionen**

- Entkohlung und Methanbildung
- Hydridbildung – Hydrogen-Induced Phase Transformation (HIPT)

- **Metallphysikalische Vorgänge**

- Drucktheorie
- Adsorptionstheorie
- Dekohäsionstheorie – Hydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)
- Versetzungstheorie – Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP)

Nachfolgend werden die wichtigsten Mechanismen wasserstoffinduzierter Versprödungen vorgestellt und den verschiedenen Metallarten zugeordnet.

Entkohlung und Methanbildung

Der Mechanismus der Entkohlung tritt nur bei Stählen und hauptsächlich im Zusammenhang mit Druckwasserstoff bei Temperaturen ≥ 200 °C auf [32] [50]. Bei diesem chemischen Versprödungsmechanismus geht der absorbierte atomare Wasserstoff eine chemische Bindung mit Zementitausscheidungen (Fe_3C) auf den Korngrenzen nach Gl. 8 ein.



Dieses Phänomen tritt vermehrt bei unlegierten und niedriglegierten Stählen auf, welche, je nach Kohlenstoffgehalt, Korngrenzenzementit aufweisen. Durch die Bildung des Moleküls Methan (CH_4) kommt es lokal zur Entkohlung des Stahls. Zudem führt die Größe des neugebildeten Methans zu hohen Drücken,

welche bei Auftreten von mechanischen Belastungen zu Mikro- und Makrorissen entlang der Korngrenzen führen können [32], [50].

Hydridbildung- – Hydrogen-Induced Phase Transformation (HIPT)

Wie schon erwähnt, treten Hydridbildungen nur bei Nichteisenmetallen, wie Vanadium, Zirkon, Tantal, Kupfer, Nickel und Titan auf [11, 32, 41, 42]. Bei Hydridbildungen kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen Metallbestandteilen und Wasserstoff. Die Bildung von Hydriden führt zu einer Volumenzunahme und damit zur Gitterverzerrung, was zu einer Versprödung führt.

Nur sauerstoffhaltiges Kupfer ist anfällig für die Wasserstoffkrankheit, da es zur Reduktion des an Kupfer gebundenen Sauerstoffs kommt und Wasserdampf gebildet wird. Hierbei handelt es sich um eine kovalente Hydridbildung von Wasserstoff mit Halb- oder Nichtmetallen [32]. In diesem Falle mit dem Element Sauerstoff, einem Nichtmetall. Die Bildung von Wasserdampf führt zu Gitterverzerrungen, was bei externen mechanischen Belastungen zum Werkstoffversagen führen kann.

Für Stähle kann die Hydridbildung nur bei extremen Wasserstoffdrücken von 3,5 GPa nachgewiesen und rekonstruiert werden [51].

Drucktheorie

Bei der Drucktheorie handelte es sich, wie bei den vorherigen Versprödungsmechanismen, um einen irreversiblen Vorgang, welcher bislang bei Stählen und auch bei Aluminium festgestellt werden konnte. 1941 wurde die Drucktheorie, ein metallphysikalischer Korrosionsvorgang, von Zappfe und Sims im Zusammenhang mit Stählen aufgestellt [53]. Danach rekombiniert atomar gelöster Wasserstoff an inneren Oberflächen des Metallgitters zu molekularem Wasserstoff (H_2) [8, 32, 49, 54]. Hierdurch wird hoher Druck im Metallgitter aufgebaut, was zu Porenbildung und Mikrorissen führen kann. In Kombination mit externen Belastungen oder inneren Spannungen infolge von Gitterfehlern, kann es zu Rissbildungen kommen, da die Bindungskräfte der Metallatome überstiegen werden [54]. Wie zuvor schon erwähnt, gilt diese Theorie im Zusammenhang mit Eisenmetallen jedoch als veraltet [6]. Bei Aluminium wurde ein ähnlicher Mechanismus festgestellt. Der in der Aluminiumschmelze atomar gelöste Wasserstoff kann zu Wasserstoffmolekülen kombinieren. Bei Erstarrung der Aluminiumschmelze kann es dann zur Poren- und Blasenbildung kommen. Bei Aluminium ist dieser Mechanismus nicht direkt unter dem Begriff Drucktheorie, sondern eher unter dem Begriff Porenbildung bekannt, jedoch ist der metallphysikalische Vorgang der gleiche.

Adsorptionstheorie

Auch bei dieser Theorie handelt es sich um einen metallphysikalischen Vorgang. Hierbei führt die Adsorption von atomarem Wasserstoff an einer Risssspitze zur Herabsetzung der Oberflächenenergie [8, 32, 49, 55]. Die Herabsetzung der Oberflächenenergie wirkt rissbeschleunigend, sodass sich Risse ohne große Behinderungen fortsetzen können [55]. Weiterführende Untersuchungen dieser Theorie haben jedoch gezeigt, dass diese nur bedingt anwendbar ist, da sich wasserstoffinduzierte Riskeime eher in der Nähe von schon vorhandenen Risssspitzen ansammeln, da dort höhere Normalspannungen herrschen als im restlichen Werkstoffinneren [8, 32, 49]. Diese Theorie ist nur für Stähle anwendbar.

Dekohäsionstheorie- Hydrogen-Enhanced Decohesion (HEDE)

Die Dekohäsionstheorie beruht auf der zuvor vorgestellten Adsorptionstheorie und nimmt den Gedanken auf, dass absorbierte Wasserstoffatome zu Bereichen mit erhöhten Spannungen diffundieren und zur Herabsetzung der Kohäsionskraft zwischen den Metallatomen führen [8, 49, 54, 55]. Bereiche mit erhöhten Spannungen sind beispielsweise Kerben, Risse oder anderweitige Fehler im Metallgitter. Auf chemischer Ebene gibt der absorbierte Wasserstoff sein Elektron an die 3-d-Schalen der Übergangsmetalle ab, da diese nicht vollbesetzt sind [32]. Dadurch verringert sich die Anziehungskraft der Metallatome, was bei externen mechanischen Belastungen zu Versprödungen führt [32]. Ähnlich wie bei der Adsorptionstheorie ist auch die Dekohäsionstheorie hauptsächlich bei Stählen zu beobachten.

Versetzungstheorie - Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP)

Bei diesem metallphysikalischen Korrosionsvorgang kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem absorbierten Wasserstoff und Versetzungen (eindimensionale Gitterfehler). Durch den Wasserstoff wird die Versetzungsbewegung begünstigt. Dadurch kann es an Hindernissen im Metallgitter, z. B. an Poren oder Einschlüssen zu lokalen Anhäufungen der Versetzungen kommen, was bei Belastung des Werkstoffes zum Versagen führen kann [48] [54]. Dieser Mechanismus dient hauptsächlich der Erklärung von wasserstoff-induzierten Versprödungen bei Stählen. Es gibt jedoch auch Untersuchung an Nickelwerkstoffen, die auf erhöhte Versetzungsbewegungen vor dem Bruch hinweisen, nachdem diese kathodisch mit Wasserstoff beaufschlagt und anschließend belastet wurden [8], [32].

Zusammenfassung der Mechanismen der Wasserstoffversprödung

Auf Grund der großen Anzahl der möglichen Versprödungsmechanismen werden diese abschließend in einem Übersichtsschaubild nochmal zusammengefasst (vgl. **Abbildung 13**).

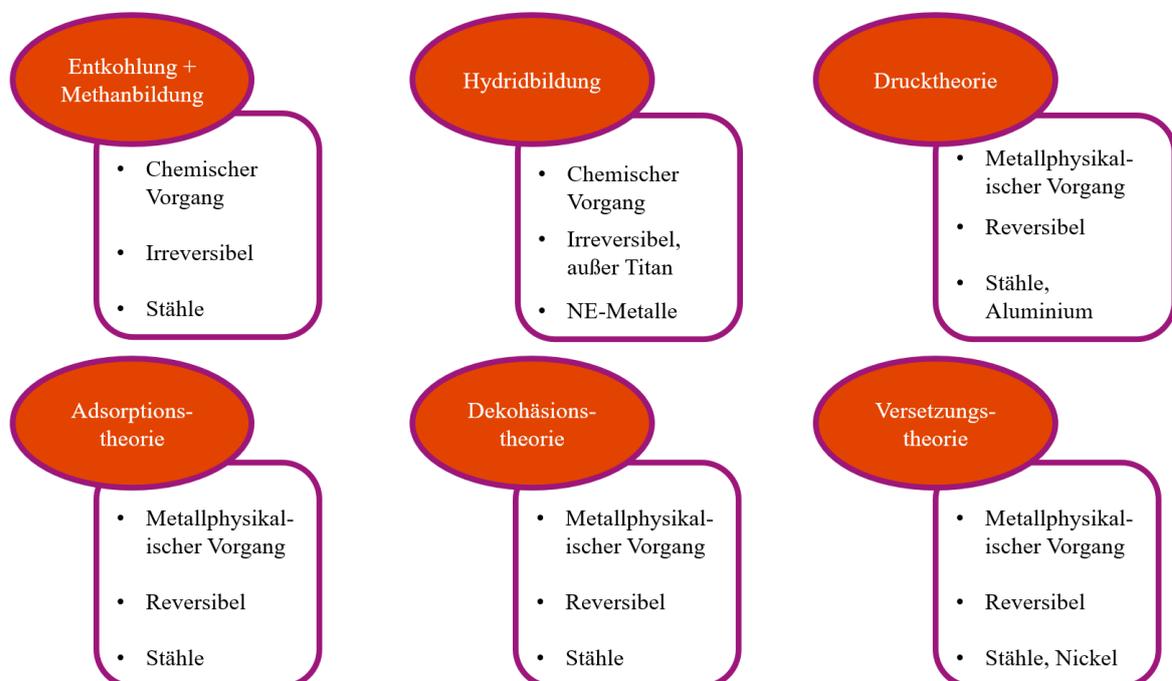


Abbildung 13: Übersicht der Mechanismen der Wasserstoffversprödung (Quelle: TH Köln)

Wie in **Abbildung 13** zu erkennen, bezieht sich der Großteil der unterschiedlichen Mechanismen auf Stähle. Am wahrscheinlichsten ist es jedoch, dass bei Stählen eine Kombination der reversiblen Versprödungstheorien eintritt. Eine Ausnahme stellt die Entkohlung infolge der Methanbildung dar, diese ist bislang nur im Zusammenhang mit Druckwasserstoff beobachtet worden. Bei den Nichteisenmetallen kann eine wasserstoffinduzierte Werkstoffschädigung fast ausschließlich auf Hydridbildungen zurückgeführt werden.

3 Forschungsziele/Ergebnisse/ Lösungsweg

3.1 Forschungsziele

Ziel des Forschungsprojektes war die Untersuchung möglicher wasserstoffinduzierter Korrosion bei thermischen Prozessen zur Umwandlung und Herstellung metallischer Erzeugnisse durch Wasserstoffzumischungen ins Brenngas. Unter Bezugnahme auf die von der Bundesregierung beschlossenen *Nationalen Wasserstoffstrategie* [56], ist davon auszugehen, dass in Zukunft die Wasserstoffzumischungen in das Erdgasnetz kontinuierlich steigen werden. Auf Grund dessen werden alle ausgewählten Thermoprozesse im Versuch mit festgelegten Wasserstoffanteilen des Brenngases von 0 Vol.-% H₂ bis hin zu 100 Vol.-% H₂ durchgeführt. Bei den ausgewählten Thermoprozessen handelte es sich sowohl um Wärmebehandlungsverfahren als auch um Umschmelzprozesse. Zu den untersuchten Werkstoffen gehören zum einen ein Druckbehälterstahl (P355NL2) und ein hochfester vergüteter Baustahl (S960QL) sowie bei den Nichteisenmetallen, eine Aluminiumgusslegierung und zwei Kupferlegierungen.

Neben den thermischen Prozessen (Wärmebehandlung und Umschmelzprozesse) soll mittels elektrolytischer Beladung zudem künstlich atomarer Wasserstoff erzeugt werden, sodass dieser von den ausgewählten Werkstoffproben absorbiert werden kann. Mit Hilfe dieser Untersuchung sollte eine prinzipielle Anfälligkeit für wasserstoffinduzierte Korrosionen verschiedener Werkstoffe festgestellt werden.

Des Weiteren sollte untersucht werden, wie sich Wasserstoffzumischungen in die bestehende Infrastruktur des Erdgasnetz auf die Produktqualität der gasführenden Installationen, wie Rohrleitungen und Armaturen, auswirken. Und inwieweit die vorhandene Infrastruktur in Zukunft bei höheren Wasserstoffzumischungen genutzt werden kann.

Damit sollten sowohl Gießerei- und Wärmebehandlungsbetriebe als auch Betreiber der Erdgasinfrastruktur Informationen zur Verfügung gestellt werden, ob die Umstellung von Erdgas auf wasserstoffhaltige Brenngase Auswirkungen auf die Produktqualität und die gasführende Installation hat.

3.2 Angestrebte Forschungsergebnisse

Aus den oben genannten Forschungszielen lassen sich folgende angestrebte Forschungsergebnisse ableiten:

- a) Aufbau und Evaluation einer Versuchsapparatur zum Nachweis von wasserstoffinduzierten Korrosionen von metallischen Proben. Mit Hilfe einer speziell hierfür erstellten elektrolytischen Beladungszelle sollen metallische Proben künstlich gezielt mit atomarem Wasserstoff beladen werden. Hierdurch soll eine prinzipielle Anfälligkeit von Werkstoffen gegenüber wasserstoffinduzierter Korrosion feststellbar sein und dies als Referenzwert für die nachfolgenden Untersuchungen dienen.
- b) Ermittlung geeigneter Werkstoffprüfungen zur zuverlässigen Feststellung wasserstoffinduzierter Korrosionen bei metallischen Werkstoffen.
- c) Untersuchung der Auswirkungen von Erdgas-H₂-Gemischen auf die Produktqualität von Wärmebehandlungsprozessen bei Eisenmetallen. Feststellung ob und inwieweit es durch die Feuerung wasserstoffreicher Brenngase zur Absorption von atomarem Wasserstoff kommt und ob dieser schädigende Wirkung im Metallgitter verursacht.
- d) Untersuchung der Auswirkungen von Erdgas-H₂-Gemischen auf die Produktqualität von Gießereiprozessen zur Umformung von Nichteisenmetallen, speziell Aluminium und Kupferlegierungen.

Feststellung ob und inwieweit es durch die Feuerung wasserstoffreicher Brenngase zur Absorption von atomarem Wasserstoff kommt und ob dieser schädigende Wirkung im Metallgitter verursacht.

- e) Untersuchung der Auswirkung von H₂-Zumischungen ins Erdgasnetz auf die Produktqualität von gasführenden Installationen. Feststellung ob und inwieweit das Bestandmaterial der Erdgasinfrastruktur durch die Diffusion von atomarem, gasförmigem Wasserstoff geschädigt wird.
- f) Erstellung eines Maßnahmenkataloges und von Handlungsempfehlungen bei der Verwendung von Wasserstoff angereichertem Erdgas
 - a. für die Nutzung bei Wärmebehandlungs- und Gießereiprozessen zur Herstellung von metallischen Werkstoffen und
 - b. für den Betrieb von Bestandmaterial der Erdgasinfrastruktur.

3.2.1 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Die Forschungsergebnisse sollen durch das Zusammenwirken von praxisnahen Laboruntersuchungen von häufig verwendeten Werkstoffen und Bestandmaterial Lösungsansätze liefern, ob Wasserstoffbeimischungen ins Erdgasnetz zur Schädigung verschiedener Werkstoffe bei Thermoprozessen und der Erdgasinfrastruktur führt. Der Fokus liegt zum einen auf der Untersuchung verschiedener Thermoprozesse, wie Wärmebehandlungen und Gießereiprozesse, und zum anderen auf der Untersuchung der Bestandmaterialien der Erdgasinfrastruktur wie Rohrleitungen und Armaturen. Ziel war es konkrete Handlungsempfehlungen zu formulieren, worauf bei der Verwendung wasserstoffreicher Brenngase in Thermoprozessen und bei der Zumischung von Wasserstoff in das bestehende Erdgasnetz hinsichtlich der verwendeten Werkstoffe zu achten ist. Ein weiteres Ziel war es geeignete Werkstoffprüfungen zu ermitteln, die es möglich machen, wasserstoffinduzierter Korrosionen bei verschiedenen Werkstoffarten zuverlässig zu detektieren.

Die bisher durchgeführten Recherchen zeigen, dass ausgewählte Werkstoffarten hinsichtlich des Einflusses von Wasserstoff schon untersucht wurden, jedoch fehlen bislang genauere Untersuchungen spezieller Thermoprozesse, die eine breite Anwendung in der Herstellung und Umwandlung von Werkstoffen haben sowie die Untersuchung spezieller Werkstoffe, die vermehrt im Rohrleitungsbau verwendet werden.

Deshalb liefern die angestrebten Forschungsergebnisse gerade für KMUs folgenden innovativen Beitrag:

- a) Aus ökonomischer Sicht kann durch die durchgeführten Untersuchungen die Weiternutzung der bestehend Erdgasinfrastruktur bei den gegebenen Betriebsdruck und Betriebstemperatur empfohlen werden. Dies führt zu erheblichen finanziellen Einsparungen im Bereich der Erdgasinfrastruktur, da Erneuerungen auf Grund der Wasserstoffzumischungen nicht notwendig sind.

Die Akzeptanz des aus Wind- und /oder Solarenergie regenerativ erzeugten Wasserstoffs sowie dessen Einspeisung im Erdgasnetz wird durch das Aufzeigen der Lösungsmöglichkeiten deutlich verbessert.

- b) Aus ökologischer Sicht werden erstens durch Nutzung der erneuerbaren Energien zur Reduzierung der CO₂-Emissionen die Klimaziele der Bundesregierung ein Stück weit vorangetrieben und zweitens die steigenden NO_x-Emissionen infolge von Wasserstoffzumischungen durch Modifikationen am Brennersystem und/oder der Regelung wieder reduziert. Somit kann unsere Umwelt nachhaltig geschützt werden.
- c) Aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht kann zum einen eine geeignete Werkstoffprüfung zur Ermittlung von wasserstoffinduzierter Korrosion aufgezeigt werden, die universell auf verschiedene Werk-

stoffe angewendet werden kann. Zum anderen werden sowohl Behandlungsprozesse (Wärmebehandlungen und Gießereiprozesse) als auch verschiedene Werkstoffarten hinsichtlich wasserstoffinduzierter Korrosion als komplexe Einheit untersucht, sodass explizite Handlungsempfehlungen formuliert werden können. Des Weiteren können durch die durchgeführten Untersuchungen weitere spezifische Werkstoffe auf ihre Anfälligkeit hinsichtlich wasserstoffinduzierter Korrosionen beurteilt werden

Gerade für klein- und mittelständische Unternehmen, das Rückgrat der deutschen Wirtschaft, ist das Aufzeigen von Lösungsmöglichkeiten zur Anpassung ihrer Prozesse und der verwendeten Werkstoffe überlebensnotwendig. Mit dem vorgestellten Forschungsprojekt wird ein innovativer Beitrag für die deutsche Wirtschaft geleistet.

3.3 Lösungsweg zur Erreichung der Forschungsziele

Im Rahmen des geplanten Lösungsweges werden durch die Kombination von speziell ausgewählten Thermoprozesse und Werkstoffarten sowie die Auslagerung von Bestandsmaterial in Druckwasserstoffatmosphäre die Auswirkungen von Wasserstoffzumischungen umfassend untersucht und analysiert.

Die detaillierten experimentellen thermoprozesstechnischen Untersuchungen schließen neben der Wärmebehandlung und den Gießereiprozessen auch die Auslagerung von Bestandsmaterial in Druckwasserstoff ein. Bei den Thermoprozessen wurden die H₂-Zumischraten zwischen 0 und 100 Vol.-% variiert (0 – 10 – 30 – 70 – 100 Vol.-%). Die Auslagerung in Druckwasserstoff wurde bei einem Betriebsdruck von 35 bar und einer Atmosphäre von 100 Vol.-% Wasserstoff durchgeführt.

Die Auswirkungen der wasserstoffhaltigen (Ofen-) Atmosphäre auf die verschiedenen Werkstoffe werden anschließend durch mechanische und chemische Werkstoffprüfungen im Vergleich zum Referenzzustand bei 100 Vol.-% Erdgas untersucht.

4 Experimentale Vorgehensweise

4.1 Untersuchte Werkstoffe und Thermoprozesse

Die Auswahl der zu untersuchenden Werkstoffe und der dazugehörigen Thermoprozesse erfolgt parallel. Hierbei spielen die darstellbaren Prozessbedingungen der Versuchsanlage, wie z. B. die maximale Ofentemperatur sowie die Verfügbarkeit der Materialien eine wichtige Rolle. Die Versuchsanlage, welche in der Lage ist, Erdgas-H₂-Gemische zuverlässig zu verfeuern, wird vom GWI in Essen betrieben. Die Auswahl der Thermoprozesse sowie der Werkstoffe beruhen neben der einschlägigen Literaturrecherche auch auf ersten Gesprächen mit Industrievertretern aus Bereichen der Metallherstellung und der Gasnetzbetreiber. Für die Glüh- und Schmelzprozesse sollen zwei verschiedene Stähle sowie zwei Vertreter der Nichteisenmetalle ausgewählt werden. Hierbei ist die Wahl bei den Stählen auf einen Druckbehälterstahl und einen hochfesten vergüteten Feinkornbaustahl sowie bei den Nichteisenmetallen auf Aluminium und Kupfer gefallen. Zur Untersuchung der Rohrleitungswerkstoffe wurde Bestandsmaterial von Firmen des projektbegleitenden Ausschusses und durch die Thyssengas GmbH aus Dortmund zur Verfügung gestellt. Nachfolgend werden die Eigenschaften und Besonderheiten der ausgewählten Werkstoffe sowie die damit zusammenhängenden Thermoprozesse vorgestellt.

4.1.1 Auswahl Stähle für die Schmelz- und Glühversuche

Bei den ausgewählten Stählen handelt es sich um einen Druckbehälterstahl der Güte P355NL2 mit der Werkstoffnummer 1.1106 und um einen hochfesten vergüteten Feinkornbaustahl S960QL mit der Werkstoffnummer 1.8933. In **Tabelle 4** und **5** finden sich die jeweilige Aufschlüsselung der Werkstoffbezeichnung. Der Druckbehälterstahl P355NL2 zählt zu den Feinkornstählen und wird wegen der erhöhten Festigkeit (Mindeststreckgrenze R_{eH} : 355 MPa), der Einsatzmöglichkeit bei tieferen Temperaturen und der allgemein guten Schweißbarkeit häufig im Apparatebau verwendet.

Der hochfeste vergütete Baustahl findet Anwendung bei hochbeanspruchten Konstruktionen wie z. B. bei Baufahrzeugen oder auch bei Betonkonstruktionen.

Tabelle 4: Aufschlüsselung der Werkstoffbezeichnung P355NL2 (1.1106)

Kennbuchstabe/-zahl	Bedeutung
P	Stahl für Druckbehälter
355	Mindeststreckgrenze von 355 MPa
N	Normalgeglüht oder normalisierend gewalzt
L	Einsatz bei tiefen Temperaturen
2	Maximaler Schwefel-/ Phosphorgehalt

Tabelle 5: Aufschlüsselung der Werkstoffbezeichnung S960QL (1.8933)

Kennbuchstabe/-zahl	Bedeutung
S	Stahl für den allgemeinen Stahlbau
960	Mindeststreckgrenze von 960 MPa
Q	Vergüteter Zustand
L	Festgelegte Mindestkerbschlagarbeit bei -40 °C

Auf metallurgischer Ebene unterscheiden sich die beiden Stähle in der Gefügestruktur. So weist der P355NL2 ein ferritisch-perlitisches Gefüge auf, wohingegen im S960QL ein martensitisch-bainitisches Gefüge vorliegt. **Abbildung 14** zeigt das ferritisch-perlitische Gefüge des P355NL2. In **Abbildung 15** ist das martensitische-bainitische Gefüge des S960QL dargestellt.

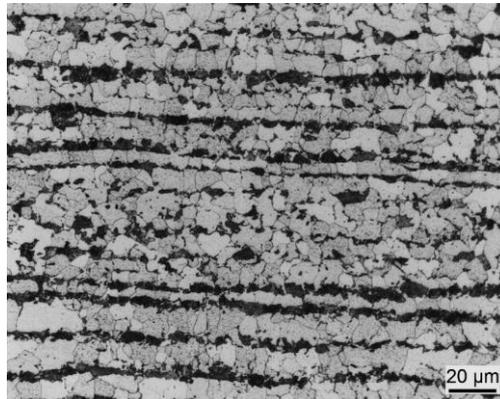


Abbildung 14: Mikroskopisches Schliffbild des P355NL2 (Quelle: TH Köln)

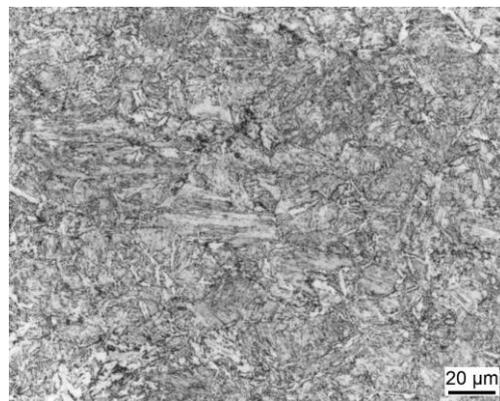


Abbildung 15: Mikroskopisches Schliffbild des S960QL (Quelle: TH Köln)

Der Vergleich dieser beiden Gefügestrukturen gibt Aufschluss über die mechanischen Kennwerte der Stähle. Ein ferritisch-perlitisches Gefüge weist im Allgemeinen eine sehr gute Kombination der Festigkeits- und Zähigkeitskennwerte auf. So weist der P355NL2 eine Mindeststreckgrenze (R_{eH}) von 355 MPa bei einer Bruchdehnung (A) von mindestens 22 % auf [57]. Der martensitische-bainitische Stahl besitzt hingegen eine Mindeststreckgrenze von 960 MPa und eine Bruchdehnung von nur noch 10 % [58]. Diese sehr hohe Festigkeit und vergleichsweise geringe Dehnung lässt sich auf das Gefüge zurückführen. Die Gefügestruktur des Bainits bzw. Martensits ist das sogenannte Härtegefüge des Stahls [33]. Beim Härten von umwandlungsfähigen Stählen werden diese auf Austenitierungstemperatur erhitzt und anschließend in einem geeigneten Medium abgeschreckt. Zum Erhalt eines möglichst reinen Martensitgefüges muss die Abkühlung oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit erfolgen, wobei diese vom Kohlenstoffgehalt sowie von Legierungselementen wie z. B. Mangan, Nickel oder Chrom des Stahls abhängig ist [33]. Auch im Falle des S960QL entsteht nach dem Abschrecken ein nadeliges Gefüge aus Bainit und Martensit, welches zwar die gewünschte hohe Festigkeit und Härte, jedoch sehr geringe Zähigkeitskennwerte aufweist. Auf Grund dessen werden gehärtete Stähle häufig im Anschluss bei Temperaturen zwischen 400 °C und 500 °C angelassen [33]. Das führt dazu, dass sich das nadelige Martensitgefüge in das sogenannte kubische Martensitgefüge, welches ein geringeres Volumen hat und somit zur Entspannung des Kristallgitters führt,

umwandelt [59]. Den gesamten Vorgang des Härtens, Abschreckens und Anlassens nennt man Vergüten. Dieser Behandlungszustand lässt sich häufig in der mechanischen Werkstoffbezeichnung ablesen, so auch beim S960QL. Der Kennbuchstabe Q zeigt den Behandlungszustand des Vergütens an (vgl. **Tabelle 5**).

Wie zuvor schon erläutert, handelt es sich bei einer Wasserstoffversprödung ganz allgemein um einen chemischen oder metallphysikalischen Prozess, bei dem Wasserstoff in das Stahlgefüge diffundiert und dort Schädigungen auslöst. Die Einlagerung des atomaren Wasserstoffs wird durch Fehlstellen im Kristallgitter begünstigt und hängt stark von der Mikrostruktur des Stahls ab. Durch das feinkörnige Gefüge des P355NL2 weist dieser Stahl im Vergleich zu anderen Bau- oder Druckbehälterstählen mehr Korngrenzen und damit zweidimensionale Gitterfehler auf. Demnach sollte dieser Werkstoff im Allgemeinen anfälliger für wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden sein. Der S960QL neigt auf Grund seines martensitischen-bainitischen Gefüges vermehrt zur Wasserstoffaufnahme und damit zu möglichen Werkstoffschäden.

Auf Grund der hohen Schmelztemperatur von Stahl, wird der Druckbehälterstahl P355NL2 in einer Wärmebehandlung unter Feuerung wasserstoffhaltiger Brenngase unterzogen. Eins der am häufigsten angewendeten Wärmebehandlungsverfahren ist das Normalglühen. Hierbei wird der Werkstoff auf Temperaturen oberhalb der AC₃-Line im Eisen-Kohlenstoff-Diagramm erwärmt.

Die tatsächliche Temperatur sowie die Haltezeit hängt vom Werkstoff und der Bauteilgeometrie ab und ist passend auszuwählen. Die Abkühlung erfolgt im Regelfall an Luft. Ziel des Normalglühens ist es, ein feinkörniges und gleichmäßiges Gefüge, welches die besten Festigkeits- und Zähigkeitskennwerte hat, zu erhalten. Vor allem im Anschluss an Schweißungen oder Gussvorgängen wird das Normalglühen angewendet, um mögliche unkontrollierte Gefügeausbildungen rückgängig zu machen. Der Druckbehälterstahl P355NL2 soll unter Feuerung wasserstoffhaltiger Brenngase normalgeglüht werden, um zu untersuchen, inwieweit sich atomar vorhandener Wasserstoff bzw. eine hohe Feuchte in der Ofenatmosphäre bei Wärmebehandlungen auf den Werkstoff auswirkt.

Da eine nachträgliche Wärmebehandlung eines S960QL nicht üblich ist, wird bei diesem Stahl auf eine Wärmebehandlung verzichtet. Durch das martensitisch-bainitische Gefüge ist der S960QL im Allgemeinen sehr anfällig für wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden, sodass dieser mittels elektrolytischer Beladung atomarem Wasserstoff ausgesetzt wird. Die Untersuchung des S960QL dient einer allgemeinen Feststellung wasserstoffinduzierter Korrosionsschäden und soll zum Vergleich der verursachten Korrosionsschäden mit dem Druckbehälterstahl P355NL2 herangezogen werden.

4.1.2 Auswahl der Nichteisenmetalle für die Schmelzversuche

Aluminium

Zur Untersuchung von Aluminium stehen zwei verschiedene Gusslegierungen zur Verfügung, welche von einem Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses bereitgestellt wurden. In **Tabelle 6** finden sich die numerischen und chemischen Bezeichnungen der Aluminiumgusslegierungen.

Tabelle 6: Numerischen und chemischen Bezeichnungen der vorhandenen Aluminiumgusslegierungen

Numerische Bezeichnung	Chemische Bezeichnung
EN AC-43500	AlSi10MnMg
EN AC-45500	AlSi7Cu0,5Mg

Auf Grund der beiden Nebenlegierungselemente Magnesium und Kupfer sind beide Legierungen nach dem Gießen aushärtbar [34]. Das Aushärten ist bei Aluminium ein wichtiges Wärmebehandlungsverfahren, was es ermöglicht, die Härte und damit auch die Festigkeit zu steigern [60].

Generell weisen Aluminium-Silizium-Legierungen mittlere Festigkeiten bei sehr guter Bruchdehnung und sehr guten Zähigkeitskennwerten sowie eine gute Korrosionsbeständigkeit auf und werden vermehrt im Automobilbau verwendet [34]. Durch das Hauptlegierungselement Silizium verringert sich die Schmelztemperatur im Vergleich zu technisch reinem Aluminium, was die Handhabung beim Gießen erleichtert. Mangan ist ein wichtiges Nebenlegierungselement, da es ein Dispersionsbildner ist und so festigkeitssteigernde Wirkungen hat und zur Stabilisierung des Gefüges dient [34]. Geringe Anteile von Magnesium haben einen positiven Einfluss auf die Festigkeit, die Härte sowie die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Meerwasser [34]. Kupfer hat neben festigkeitssteigernden Wirkungen auch positiven Einfluss auf die Warmfestigkeit von Aluminiumlegierungen [34].

Die genaue chemische Zusammensetzung der beiden Gusslegierungen wurde mittels Funkenspektroskopie ermittelt und ist in **Tabelle 7** dargestellt.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumgusslegierungen AlSi10MnMg und AlSi7Cu0,5Mg in %

Werkstoff	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Sr
AlSi10MnMg	10,85	0,089	0,002	0,647	0,276	0,0024	0,0024	0,0049	0,0702	0,0122
AlSi7Cu0,5Mg	7,06	0,153	0,540	0,093	0,336	0,0047	0,0034	0,0221	0,0803	0,0338

Wie zuvor erwähnt, erhöhen die Legierungselemente Magnesium, Titan und Strontium die Wasserstoffaufnahme. Da der Gehalt dieser Elemente in den beiden aufgezeigten Legierungen jedoch sehr ähnlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich in den Schmelzprozessen auf Grund dieser Legierungselemente kein Unterschied in der Wasserstoffaufnahme zeigen wird. Da der Werkstoff AlSi7Cu0,5Mg einen geringeren Siliziumgehalt aufweist, wird nur dieser unter Feuerung wasserstoffhaltiger Brenngase umgeschmolzen, da nach **Abbildung 12** die Wasserstofflöslichkeit von Aluminiumgusslegierungen mit geringem Siliziumgehalt höher ist.

Kupfer

Bei Kupfer wird ein unlegierter Kupferwerkstoff sowie eine Kupfer-Zink-Legierung (Messing) untersucht. In **Tabelle 8** sind die numerische und die chemische Bezeichnung der beiden Werkstoffe dargestellt.

Tabelle 8: Numerische und chemische Bezeichnung der vorhandenen Kupferwerkstoffe

Numerische Bezeichnung	Chemische Bezeichnung
2.9000	Cu-DHP Cu ≥ 99,90 % P = 0,015 - 0,04 %
2.0401	CuZn39Pb3

Wie zuvor beschrieben, ist desoxidiertes Kupfer (Cu-DHP) durch die Zugabe von Phosphor nicht anfällig für die Aufnahme von atomarem Wasserstoff. Dennoch wurde sich bewusst für diesen Kupferwerkstoff

entschieden, da die industrielle Anwendung im Vergleich zu den anderen unlegierten Kupferwerkstoffen sehr groß ist.

Bei der Kupfer-Zink-Legierung handelt es sich ebenfalls um einen Werkstoff, der vor allem für Armaturen in Gas- und Wasserleitungen zur Anwendung kommt. Auch diese Legierung gilt auf Grund des Zinkgehaltes als unanfällig für die Wasserstoffkrankheit [32].

Angesichts der breiten industriellen Anwendung beider Kupferwerkstoffe, vor allem bei Gasleitungen, sollen diese dennoch Umschmelzprozessen unter Verwendung wasserstoffhaltiger Brenngase unterzogen werden. Der Cu-DHP wird zusätzlich noch einer elektrolytischen Beladung unterworfen.

4.1.3 Festlegung der Glüh- und Schmelzversuche

Zu den zu untersuchenden Thermoprozessen zählen die Wärmebehandlung des Druckbehälterstahls P355NL2 sowie die Umschmelzprozesse der Werkstoffe Aluminium, Kupfer und Messing.

Wie zuvor erwähnt, wird der P355NL2 in der GWI-Versuchsofenanlage normalgeglüht. Die Wärmebehandlung wird an zuvor gefertigten Zugproben durchgeführt, damit im Anschluss zeitnah die Zugprüfung stattfinden kann. Zusätzlich zu den Zugproben werden je H₂-Zumischrate auch vorgefertigte Analyseproben mit den Abmaßen 3 x 3 x 15 mm der gleichen Wärmebehandlung unterzogen. Diese werden im Anschluss auf den eingebrachten Wasserstoffgehalt hin untersucht. Die Parameter für das Normalglühen sind der **Tabelle 9** zu entnehmen.

Tabelle 9: Parameter Normalglühen P355NL2 [61]

Normalglühen P355NL2	
Temperatur	920 °C
Durchwärmzeit/ Haltezeit	15 min/ 45 min
Abkühlung	An ruhender Luft

Um sicherzustellen, dass die Zugproben vollständig durchgewärmt sind, wird eine Durchwärmzeit der Proben von 15 min angesetzt. Die tatsächliche Haltezeit bei der Temperatur von 920 °C beträgt 45 min. Im Anschluss an die Wärmebehandlung am GWI erfolgt die Zugprüfung am IWA/TH Köln.

Für die Umschmelzversuche der Aluminium- und Kupferlegierungen wurden zwei passgenaue Kokillen aus Stahl konstruiert und gefertigt. Da die Schmelztemperatur des Kupfers bei 1.083 °C liegt, wird eine der Kokillen aus dem hochlegierten Stahl 1.4301 gefertigt. Die zweite Kokille ist aus dem Werkstoff S355J2 gefertigt, da die Schmelztemperatur der Aluminiumlegierung und des Messings bei 650 °C bzw. 890 °C liegen. Auf Grund der niedrigeren Schmelztemperatur der beiden Werkstoffe, kann bei der zweiten Kokille auf einen warmfesteren Werkstoff verzichtet werden. Die äußeren Abmaße sowie die innere Form der beiden Kokillen sind identisch. **Abbildung 16** zeigt das Innere der Kokille. In der Mitte der Kokille befindet sich der Speiser, welcher die flüssige Schmelze zu den beiden Rundzugproben führt. Die Form der Rundzugproben muss nach DIN EN 1706 und DIN EN 1982 [62] [63] der allgemeinen Norm zur Fertigung von metallischen Zugproben DIN EN 50125 [64] entsprechen. Bei der ausgewählten Zugprobenform handelt es sich um Form A mit einem Probendurchmesser von 8 mm. Die vier kegelförmigen Aussparungen in der Form dienen der Zentrierung der beiden Kokillenteile beim Verschließen. Hierzu werden passgenaue doppelseitige Kegel in die vorgesehenen Vertiefungen eingelassen. Das Verschließen der Kokille erfolgt über jeweils zwei Verschraubungen an den gegenüberliegenden Seiten. **Abbildung 17** zeigt den Verschlussmechanismus der Kokillen.



Abbildung 16: Kokille für die Umschmelzversuche für Aluminium- und Kupferlegierungen (Quelle: TH Köln)



Abbildung 17: Verschlussmechanismus der Kokillen (Quelle: TH Köln)

Zum besseren Herauslösen der abgegossenen Form werden beide Innenseiten der Kokillen vor dem ersten Abguss mit einem Formtrennmittel aus Bornitrid versehen. Je nach Anzahl der durchgeführten Abgüsse ist der Anstrich zu erneuern.

Der generelle Versuchsablauf zum Abgießen der Zugproben in die Kokillen ist bei allen Werkstoffen ähnlich und lässt sich in folgende Schritte unterteilen:

1. Hochfahren der Versuchsofenanlage und Einstellen des Gasgemisches und der notwendigen Temperatur.
2. Aufschmelztiegel mit abzugießendem Werkstoff befüllen und ggf. vorwärmen.
3. Vorwärmen der Kokillen auf ca. 250 °C.
4. Aufschmelztiegel in der Versuchsofenanlage deponieren.
5. Je nach Werkstoff, Masse und Temperatur das Metall ca. eine Stunde vollständig aufschmelzen lassen.
6. Tiegel mit aufgeschmolzenem Metall mit Hilfe einer Tiegelzange aus dem Ofen entnehmen und in ein Gießgestell stellen.
7. Zügiges und gleichmäßiges Abgießen der Schmelze in die zuvor vorgewärmten Kokillen, bis die Steiger der Kokillen gefüllt sind.
8. Kokillen ca. 30 min abkühlen lassen.

9. Mit geeignetem Werkzeug und Schutzausrüstung die abgegossenen Formen aus den Kokillen entfernen.
10. Ggf. Innenseiten der Kokillen mit neuem Formtrennmittel bestreichen.
11. Geschlossene Kokillen wieder auf 250 °C vorwärmen.
12. Nach ausreichender Abkühlung der gegossenen Formen, Zugproben und Analyseproben heraustrennen.

Das Abgießen der flüssigen Schmelze erfolgt durch zwei mit Schutzkleidung ausgestatteten Personen. Mit Hilfe eines Gestells zum Hineinsetzen des Tiegels kann das gleichmäßige Einfüllen der Schmelze in die Kokillen gewährleistet werden. **Abbildung 18** zeigt exemplarisch den Abgussvorgang.



Abbildung 18: Abgießen flüssiger Metallschmelze in eine Stahlkokille (Quelle: GWI)

Tabelle 10: Ofenparameter zum Aufschmelzen von Aluminium, Kupfer und Messing

Aluminium - AlSi7Cu0,5Mg	
Schmelztemperatur	650 °C
Ofenraumtemperatur	~ 900 °C
Luftverhältnis λ	1,2
Kupfer - Cu-DHP	
Schmelztemperatur	1.083 °C
Ofenraumtemperatur	~ 1.150 °C
Luftverhältnis λ	0,98
Messing - CuZn39Pb3	
Schmelztemperatur	890 °C
Ofentemperatur	~ 1.050 °C
Luftverhältnis λ	0,98

Die genauen Einstellungen beim Aufschmelzprozess der drei Werkstoffe sind in **Tabelle 10** zusammengefasst. Bei allen fünf H₂-Zumischraten wurde darauf geachtet, dass die in **Tabelle 10** dargestellte Ofenraumtemperatur und das Luftverhältnis keinen großen Variationen unterliegen, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Die Verbrennung bei Aluminium erfolgt überstöchiometrisch, also mit Luftüberschuss. Da sich ausschließlich Wasserstoffgas in Aluminium in größeren Mengen löst, hat ein Überschuss an unverbranntem Sauerstoff in der Ofenatmosphäre keinen Einfluss auf den Aufschmelzprozess des Aluminiums. Bei Kupfer und seinen Legierungen ist dies nicht der Fall, da sich neben Wasserstoff auch andere Gase, wie z. B. Sauerstoff, in Kupfer lösen können. So kann es bei Sauerstoffgehalten von 0,39 Vol.-% zur Bildung einer intermetallischen Verbindung (Cu₂O) kommen [44]. Da es sich bei dem zu untersuchenden Kupfer um sauerstofffreies, desoxidiertes Kupfer (Cu-DHP) handelt, würde durch den Schmelzprozess eingebrachter Sauerstoff zu einer Änderung des Ausgangswerkstoffes führen. Ähnlich verhält es sich mit der Messinglegierung. Trotz des hohen Zinkgehalts kann sich weiterhin Sauerstoff lösen, sodass auch bei Messing die Verbrennung ohne Luftüberschuss gefahren wurde [44].

4.1.4 Auswahl der Rohrleitungswerkstoffe

Je nach Betriebsbedingungen kommen für das Transport- und Verteilnetz der Erdgasinfrastruktur verschiedene Werkstoffe zum Einsatz. Dabei gilt es besonders das Bestandsmaterial zu prüfen, das auch in Zukunft weiterhin für die Verteilung und den Transport von Erdgas bzw. Erdgas-Wasserstoffgemischen genutzt werden soll. Der Großteil der Rohrleitungen besteht aus un- und niedriglegierten Stählen. Eine Vielzahl der Armaturen, Flansche oder auch Gasdruckregelgeräte sind aus Eisengusswerkstoffen. Der Untersuchungsrahmen des Projektes bezüglich eingesetzter Materialien umfasst dementsprechend nicht das gesamte Werkstoffspektrum der Erdgasinfrastruktur. Somit werden hauptsächlich die Auswirkungen der möglichen wasserstoffinduzierten Korrosion auf un- und niedriglegierten Stahl, aber auch auf Eisengusswerkstoffe analysiert. Die Rheinische Netzgesellschaft (RNG) aus Köln und die Thyssengas GmbH aus Dortmund haben in diesem Zuge altes Bestandsmaterial der Verteil- und Transportnetze zur Verfügung gestellt, das zunächst mittels Spektralanalyse, Zugversuch und Mikroskopie klassifiziert werden muss. Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzungen der bereitgestellten Bestandsmaterialien werden Spektralanalysen durchgeführt. In **Tabelle 11** sind die Werkstoffe aufgelistet, die der TH Köln durch die Rheinische Netzgesellschaft (RNG) aus Köln und der Thyssengas GmbH (THY) aus Dortmund zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 11: Zusammenstellung der untersuchten Werkstoffe

Bestandsmaterial Verteilnetz (RNG)	
Werkstoffklasse	Baujahr
Unlegierter Stahl – Rohrleitung _{RNG}	1967
Eisengusswerkstoff – Gasdruckregelgerät _{RNG}	2002
Bestandsmaterial Transportnetz (Thyssengas)	
Werkstoffklasse	Baujahr
Unlegierter Stahl – Rohrleitung _{THY}	unbekannt
Eisengusswerkstoff – Armatur _{THY}	unbekannt

Nachdem die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe ermittelt wurde, werden Referenzzugversuche durchgeführt, um die Zugfestigkeit R_m sowie die Bruchdehnung A und die Brucheinschnürung Z der Werkstoffe zu bestimmen. In **Tabelle 12** sind die Ergebnisse aller Referenzproben dargestellt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Referenzzugversuche RNG und THY

	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
Unlegierter Stahl – Rohrleitung RNG_R	423	18,33	48,67
Eisengusswerkstoff – Gasdruckregelgerät RNG_A	382	23,41	22,03
Unlegierter Stahl – Rohrleitung THY_R	450	23,38	52,67
Eisengusswerkstoff – Armatur THY_A	677	16,59	19,33

Unlegierter Stahl – Rohrleitung RNG und Rohrleitung THY

Bei den bereitgestellten Rohrleitungsmaterialien der Verteil- und Transportnetze handelt es sich um unlegierte Stähle, die teilweise seit den 1960er Jahren verbaut wurden. Eine genaue Bestimmung der Werkstoffe ist allerdings nicht möglich, da die Werte der Spektralanalyse in Kombination mit den Ergebnissen der Zugversuche auf eine Vielzahl von unlegierten Stählen zutreffen. Es gibt immer wieder einzelne Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung der Stähle, sodass die Werkstoffe sich nur in die Stahlsorte der unlegierten Stähle einteilen lassen. Da besonders die Mikrostruktur der Metalle und bestimmte Legierungselemente einen Einfluss auf die wasserstoffinduzierte Korrosion haben, ist die genaue Werkstoffbezeichnung des Stahls für eine spätere Beurteilung und Auswertung irrelevant.

Der Rohrleitungswerkstoff des Verteilnetzes der RNG ist ein unlegierter Stahl mit einer gemittelten Zugfestigkeit von $R_m = 423$ MPa. Der Mittelwert der ermittelten Bruchdehnung des Stahls beträgt $A = 18,33$ %. Die chemische Zusammensetzung ist der **Tabelle 13** zu entnehmen.

Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des unlegierten Stahls – Rohrleitung RNG

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Co	Cu	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%
Unlegierter Stahl Rohrleitung_{RNG}	0,076	0,0039	0,389	0,0213	0,0035	0,0182	0,0222	0,0021
	Ni	Cr	V	W	Al	Fe		
	%	%	%	%	%	%		
Unlegierter Stahl Rohrleitung_{RNG}	0,04	0,0182	0,0002	0,00467	0,0075	99,4		

Es ist zu erkennen, dass der Werkstoff einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt von 0,076 % aufweist, sodass sich ein überwiegend ferritisches Gefüge ausbildet. Dies ist auch anhand des Schlibfbildes zu sehen, da nur sehr wenig Kohlenstoff in Form von Perlit und Zementit gelöst ist. Unter einem C-Gehalt von 0,02 % kommt es bekanntlich nicht mehr zur Perlitbildung [65]. Die Gefügestruktur des unlegierten Stahls ist in **Abbildung 19** dargestellt.

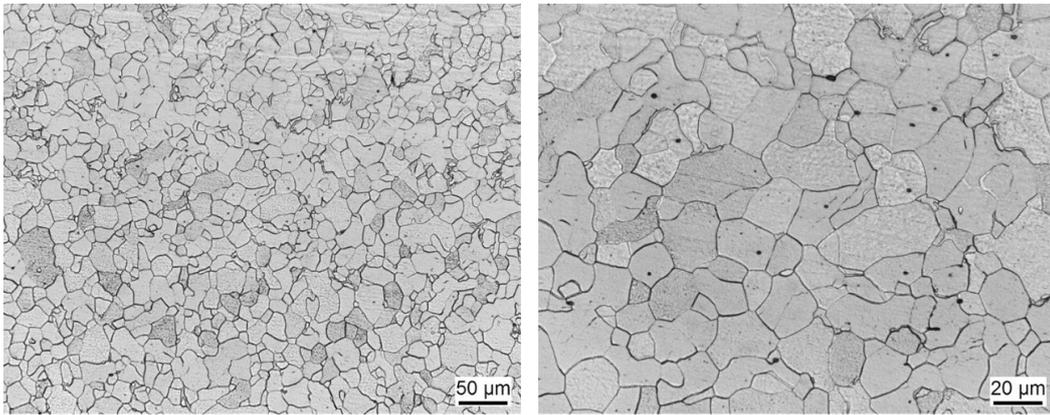


Abbildung 19: Gefügestruktur des unlegierten Stahls – Rohrleitung RNG (Quelle: TH Köln)

Die Rohrleitung der Thyssengas GmbH besteht ebenfalls aus einem unlegierten Stahl. Auch hier lässt sich aus den genannten Gründen die genaue Werkstoffbezeichnung nicht bestimmen. Der unlegierte Stahl des Transportnetzes weist nach Auswertung der Referenzzugversuche eine gemittelte Zugfestigkeit von $R_m = 450 \text{ MPa}$ und eine gemittelte Bruchdehnung von $A = 23,38 \%$ auf. Der Kohlenstoffgehalt beträgt $0,216 \%$ (siehe **Tabelle 14**). Bei diesem Kohlenstoffgehalt bildet sich ein ferritisch-perlitisches Gefüge aus, das auf dem nachfolgenden Schlibbild (**Abbildung 20**) gut zu erkennen ist.

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung des unlegierten Stahls – Rohrleitung THY

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Co	Cu	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%
Unlegierter Stahl Rohrleitung THY	0,216	0,225	0,872	0,0166	0,0076	0,0078	0,0337	0,0041
	Ni	Cr	V	W	Al	Fe		
	%	%	%	%	%	%		
Unlegierter Stahl Rohrleitung THY	0,0353	0,0456	0,0014	0,0049	0,0309	98,5		

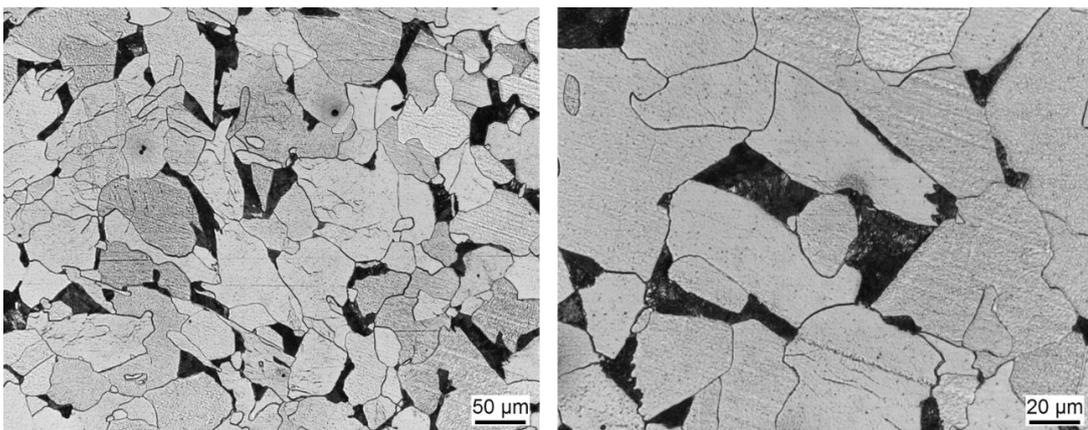


Abbildung 20: Gefügestruktur des unlegierten Stahls – Rohrleitung THY (Quelle: TH Köln)

Es ist bekannt, dass bei un- und niedriglegierten Stählen unter Druckwasserstoff bei Temperaturen von über 200 °C die Gefahr der Entkohlung und der anschließenden Methanbildung besteht. Der Wasserstoff

reagiert mit den Zementitanteilen des Perlits und es kann zur Rissbildung und zum Festigkeitsabfall kommen. Eine Schädigung durch Wasserstoff über die Gasphase ist demnach möglich.

Eisengusswerkstoffe – Gasdruckregelgerät RNG und Armatur THY

Wie eingangs schon erwähnt, bestehen Armaturen, Ventile und Gasdruckregelgeräte der Erdgasinfrastruktur überwiegend aus Eisengusswerkstoffen, so auch das Gasdruckregelgerät, das der TH Köln durch die Rheinische Netzgesellschaft (RNG) zur Verfügung gestellt wurde. Anhand der Spektralanalyse, der Zugversuche und der metallographischen Untersuchung können die chemische Zusammensetzung, die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung sowie die Brucheinschnürung und die Gefügestruktur des bereitgestellten Werkstoffes ermittelt werden. Für das Gasdruckregelgerät der RNG kann somit die Auswahl der Werkstoffbezeichnung stark eingegrenzt werden, sodass der Werkstoff ziemlich genau bestimmt werden kann. Die Ergebnisse der Zugversuche des Gasdruckregelgerätes entsprechen den Werkstoffkennwerten des Gusseisens mit der Werkstoffbezeichnung EN-GJS-350-22 (Werkstoffnummer: 5.3102). Allerdings handelt es sich bei einer der drei Referenzproben um einen Ausreißer. Der Wert für die Bruchdehnung sowie für die Brucheinschnürung ist zu gering ($A = 8,64 \%$, $Z = 6,16 \%$). Die anderen zwei Messwerte stimmen mit denen des EN-GJS-350-22 überein ($A = 23 \%$, $Z = 22 \%$). Der Ausreißer wird bei der Bestimmung des Werkstoffes nicht berücksichtigt, sodass es sich um ein Gusseisen mit einer Mindestzugfestigkeit von $R_m = 350$ MPa und einer Mindestbruchdehnung von $A = 22 \%$ handelt. Die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes ist der **Tabelle 15** zu entnehmen.

Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung des EN-GJS-350-22 – Gasdruckregelgerät RNG

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Co	Cu	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%
EN-GJS-350-22 (5.3102)_{RNG}	3,769	2,594	0,181	0,031	0,008	0,004	0,013	0,003
	Ni	Cr	V	W	Al	Fe		
	%	%	%	%	%	%		
EN-GJS-350-22 (5.3102)_{RNG}	0,011	0,043	0,0053	0,002	0,019	93,06		

Das Gefüge des Gusseisens ist überwiegend ferritisch mit sphärolithischen Graphiteinlagerungen. Es handelt sich demnach um ein Gusseisen mit Kugelgraphit. In **Abbildung 21** ist die Gefügestruktur des EN-GJS-350-22 dargestellt.

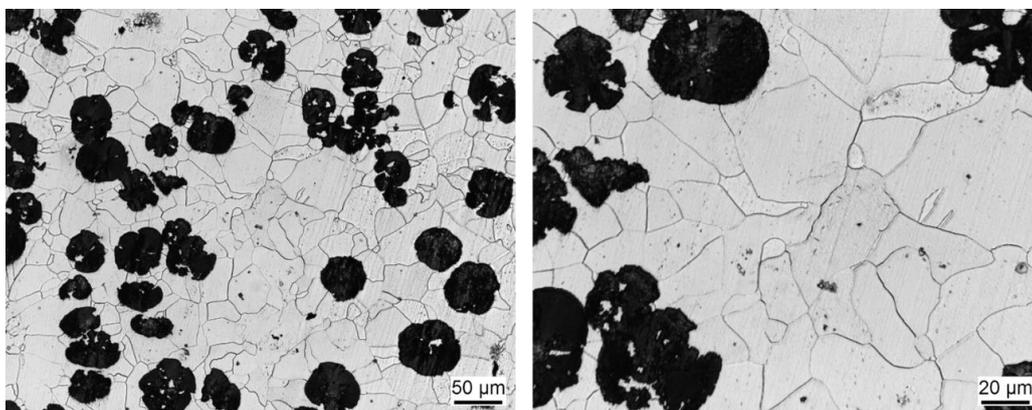


Abbildung 21: Gefügestruktur des EN-GJS-350-22 – Gasdruckregelgerät RNG (Quelle: TH Köln)

Nach Auswertung der Spektralanalyse, der Zugversuche und der metallographischen Untersuchung handelt es sich bei den bereitgestellten Armaturen der Thyssengas GmbH ebenfalls um Eisengusswerkstoffe. Der untersuchte Werkstoff ist allerdings ein Stahlguss mit einer gemittelten Zugfestigkeit von $R_m = 677$ MPa und einer gemittelten Bruchdehnung von $A = 16,57$ %. Das Ergebnis der Spektralanalyse ist der **Tabelle 16** zu entnehmen.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung des GE300 – Armatur THY

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Co	Cu	Mo
	%	%	%	%	%	%	%	%
Stahlguss THY	0,505	0,243	0,747	0,0238	0,0247	0,0098	0,128	0,012
	Ni	Cr	V	W	Al	Fe		
	%	%	%	%	%	%		
Stahlguss THY	0,0465	0,15	0,0044	0,007	0,0352	98,0		

Mit einem C-Gehalt von 0,505 % ist dieser Werkstoff den unlegierten Stahlgüssen zuzuordnen. Das Gefüge ist wie bei allen Eisengusswerkstoffen ferritisch-perlitisch, wobei der Perlitanteil bei diesem Werkstoff überwiegt. Die Gefügestruktur ist in **Abbildung 22** dargestellt.

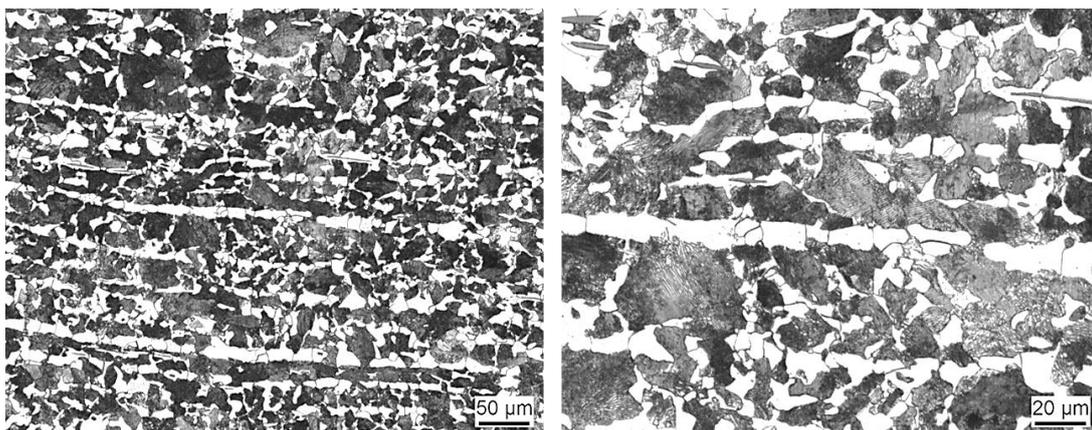


Abbildung 22: Gefügestruktur des Stahlgusses – Armatur THY (Quelle: TH Köln)

Anhand der ermittelten Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung (siehe **Tabelle 15**), der chemischen Zusammensetzung (siehe **Tabelle 16**) und des Schlibbildes lässt sich der Werkstoff identifizieren. Es handelt sich dabei um den unlegierten Stahlguss GE300 +N mit der Werkstoffnummer 1.0558. Das Zusatzsymbol +N sagt aus, dass der Stahlguss normalisiert wurde. Beim Normalisieren handelt es sich um ein Wärmebehandlungsverfahren bei Temperaturen knapp oberhalb der GSK-Linie. So können feinkörnige und gleichmäßige Gefüge erzielt werden, die optimale Festigkeits- und Verformungseigenschaften aufweisen. Beim GE300 +N handelt es sich um einen untereutektoiden (C-Gehalt < 0,88 %) Stahlguss, der auf 880 bis 960 °C erwärmt und anschließend an ruhender Luft abgekühlt wurde [65].

Durch die höhere Anzahl an Korngrenzen (zweidimensionale Gitterfehler) kann mehr atomarer Wasserstoff gebunden werden. Allerdings sorgt Wasserstoff, der an Korngrenzen mit einer Bindungsenergie von $E_B = -58,6$ kJ/mol gebunden ist, nicht für eine Werkstoffschädigung [13] [32]. Eine Abnahme der Duktilität durch Wasserstoff kann dennoch auf Grund der hohen Festigkeit ($R_m = 677$ MPa) des Werkstoffes resultieren [65].

4.1.5 Parameter der Auslagerung in Druckwasserstoff

Aus den bereitgestellten Werkstoffen wurden Zugproben gefertigt, anschließend in reinem Druckwasserstoff ausgelagert und abschließend geprüft. Die Druckwasserstoffauslagerung wird dabei am GWI in Essen und die Prüfung und Untersuchung der Proben am IWA in Köln durchgeführt.

Für die Auslagerung der Proben in reinem Druckwasserstoff wurde ein entsprechender Druckwasserstoffbehälter durch das Unternehmen E. Prang & Co aus Bergisch Gladbach ausgelegt, konstruiert, gefertigt und der Technischen Hochschule Köln für das Forschungsprojekt gespendet. Der Druckbehälter wurde anschließend vom TÜV Rheinland nach der Richtlinie 2014/68/EU geprüft und abgenommen. **Abbildung 23** zeigt die technische Zeichnung des Druckgeräts ohne Bemaßung.

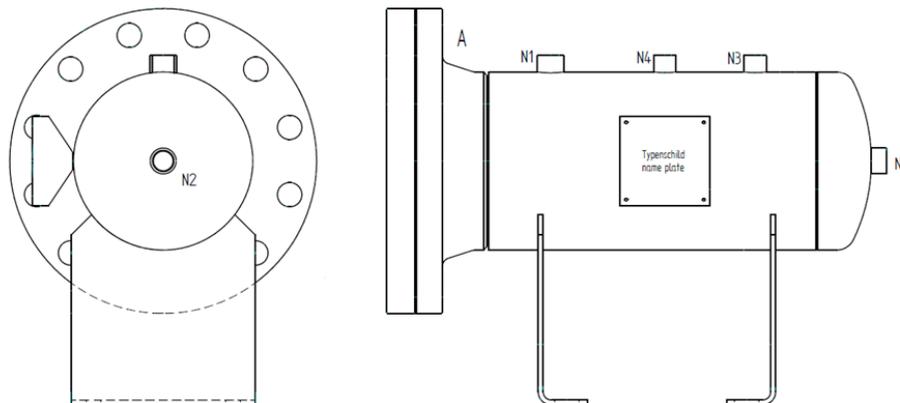


Abbildung 23: Technische Zeichnung des Druckbehälters ohne Bemaßung [67]

Nach Angaben der RNG und durch den Infoassistenten der Thyssengas GmbH lassen sich die maximal zulässigen Betriebsdrücke der Erdgasleitungen in drei Druckebenen einteilen [68] [69]

- Niederdruck (≤ 100 mbar)
- Mitteldruck (> 100 mbar ≤ 1 bar)
- Hochdruck (> 1 bar bis 4 bar, 16 bis 100 bar)

Das zu prüfende Bestandsmaterial der Verteil- (RNG) sowie der Transportnetze (Thyssengas GmbH) wurde in der Druckebene „Hochdruck“ eingesetzt. Im Verteilnetz herrschen in aller Regel Maximaldrücke von bis zu 16 bar und im Transportnetz bis zu 100 bar [70]. Für die Druckwasserstoffprüfungen wird auf Grund der ähnlichen Betriebsdrücke der bereitgestellten Materialien nur ein einziger Betriebsdruck eingestellt. Es ist daher sinnvoll alle Proben bei nur diesem festgelegten Betriebsdruck im Druckbehälter auszulagern. Da die zulässigen Drücke im Transportnetz wesentlich höher sind als im Verteilnetz, richtet sich der Betriebsdruck des Behälters nach den Druckwerten des Transportnetzes. Das bereitgestellte Bestandsmaterial der Transportnetze wurde im damaligen Betrieb ca. 40 bar ausgesetzt, weshalb der Behälter für diesen Druck ausgelegt wurde. Um die sicherheitsrelevanten Maßnahmen einzuhalten, wurde der Betriebsdruck auf 35 bar und die Raumtemperatur (RT) als Betriebstemperatur festgelegt. Die nachfolgende Stückliste (siehe **Tabelle 17**) zeigt die Anzahl der verwendeten Komponenten und enthält Informationen über die zur Auslegung der Bauteile benötigten Normen sowie deren Maße und Werkstoffe.

Die Beschaffung und Montage der Komponenten, die an die vorgesehenen Stutzen N1 bis N4 angeschlossen werden (siehe **Abbildung 21**), erfolgt durch das GWI. An die Stutzen N1 und N2 wird jeweils ein 3/4 Zoll 2-Wege Gewindekugelhahn zum Be- und Entleeren des Wasserstoffes angeschlossen. Zur Erfassung des Wasserstoffdruckes wird an N3 ein 60 bar Rohrfederanometer montiert. Um einen unzulässigen

Druckanstieg zu verhindern, wird an N4 ein entsprechendes Sicherheitsventil angebracht, sodass der Druckbehälter gegen ein starkes Übersteigen des maximal zulässigen Betriebsdruckes von 35 bar gesichert ist.

Tabelle 17: Stückliste des Druckbehälters

Pos.	St.	Benennung	Maße Variante	Zeichnung / Norm	Werkstoff
1.1	1	Rohr	219,1 x 6,3, nahtlos	DIN EN 10220	P235GH
1.2	1	V-Flansch	DN200 x 219,1, PN40/6,3	EN 1092-1/11/B1	C22.8/P250GH
1.3	1	Klöpferboden	219,1 x 6	DIN 28011	P265GH
1.4	2	Schweißmuffe	G3/4 x 36	DIN EN 10241	P235GH
1.5	2	Schweißmuffe	G1/2 x 34	DIN EN 10241	P235GH
1.6	2	Konsole	A225 B170 C300, 219,1 L-Typ	9955-0	S235JRG 2
1.7	1	Typenschildbrücke	110 x 110 H50, U-Form Prang	8213-0	1.4301
1.8	1	Typenschild	105 x 105 x 1 mm, Prang	9923-0	Al
1.9	4	Blindniete	3 x 10,0	DIN 7337	Al/Stahl
2.1	1	Blindflansch	DN200 PN40	EN 1092-1/05/A	C22.8/P250GH
2.2	12	6KT.Schraube	M27 x 100	DIN EN ISO 4014	8.8
2.3	12	6KT.Mutter	M27	DIN EN ISO 4032	8
2.4	1	O-Ring	240 x 5		Viton

Der Versuchsablauf der Druckwasserstoffbeladung ist dabei folgendermaßen gegliedert:

1. Erste Inbetriebnahme des Druckbehälters durch das GWI in Essen
2. Mantelringverbindungen auf Dichtheit überprüfen
3. Spülen des Druckbehälters
4. Befüllen des Druckbehälters mit den bereits gefertigten Zugproben
5. Schließen des Blindflansches
6. Befüllen des Druckbehälters mit 35 bar einem Wasserstoffgas
7. Halten des gewünschten Wasserstoffdrucks von 35 bar über neun Wochen
8. Entlüftung des Druckbehälters und anschließendes Öffnen des Blindflansches
9. Entnahme der Zugproben
10. Säuberung des Druckbehälters
11. Probenübergabe ans IWA

Nach Übergabe der Zugproben werden diese mittels Langsamzugversuch (SSRT) am IWA der Technischen Hochschule Köln geprüft und anschließend ausgewertet.

4.2 Verwendete Gasmische und Gasmischanlage

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten an der Versuchsofenanlage zur Darstellung der Thermoprozesse wurden neben dem dem GWI gelieferten Erdgas aus dem öffentlichen Versorgungsnetz drei Erdgas/H₂-Gemische und reiner Wasserstoff untersucht. **Tabelle 18** gibt einen Überblick über die verwendeten Brenngase.

Tabelle 18: Verwendete Brenngase

Nr.	H ₂ / Vol.-%	Erdgas / Vol.-%
1	0	100
2	10	90
3	30	70
4	70	30
5	100	0

Bei dem dem GWI gelieferten Erdgas handelt es sich um ein Erdgas entsprechend der Gasqualität „H“. Für die Beurteilung der chemischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere bei der Festlegung von Volumenströmen für Brenngas und Verbrennungsluft, ist die genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung unumgänglich. Das GWI verfügt zu diesem Zweck über einen eigenen Prozess-Gaschromatographen, der die Eingangsgasbeschaffenheit fortlaufend analysiert und die gemessenen Daten speichert. Es handelt sich hierbei um ein Gerät des Herstellers RMG-Messtechnik vom Typ PGC 9303. Zu Zwecken der Qualitätssicherung ist der Gaschromatograph entsprechend den Vorgaben für eine geeichte Messung installiert und zertifiziert.

Eine typische repräsentative Gaszusammensetzung des dem GWI gelieferten Gases zeigt **Tabelle 19**.

Tabelle 19: Typische Gaszusammensetzung

Gas	Konzentration / Vol.-%
CO ₂	1,890
N ₂	0,864
CH ₄	90,361
C ₂ H ₆	6,245
C ₃ H ₈	0,496
i-C ₄ H ₁₀	0,059
n-C ₄ H ₁₀	0,052
i-C ₅ H ₁₂	0,011
n-C ₅ H ₁₂	0,008
C ₆ +	0,011
neo-C ₅ H ₁₂	0

Zur Durchführung der Ofenversuche ist die exakte Dosierung und Volumenstromerfassung von Brenngas und Verbrennungsluft unumgänglich. Das GWI ist im Besitz einer aufwendigen Gasmischanlage basierend auf unterschiedlichen thermischen Massendurchflussreglern (MFCs). Hiermit können neben Erdgas auch andere Gase wie unter anderem H₂ in breiten Konzentrationsbereichen gemischt und dosiert werden.

Die **Abbildung 24** verdeutlicht den Aufbau der am GWI vorhandenen Mischeinrichtung.

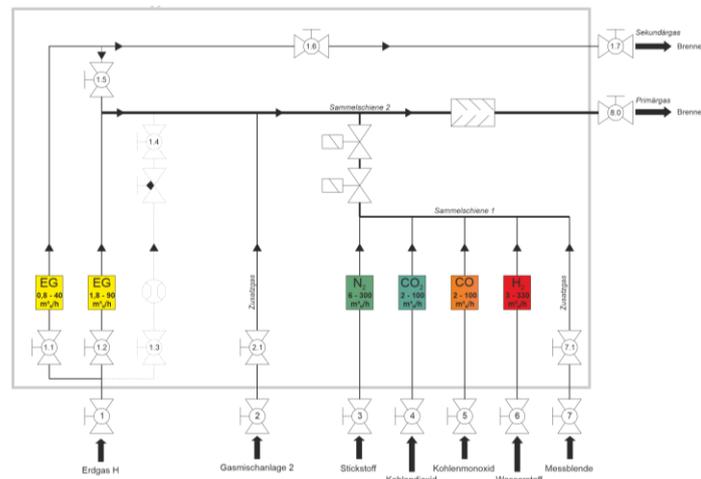


Abbildung 24: Schema der Gasmischanlage (Quelle: GWI)

Die Verwendung von MFCs ermöglicht eine präzise und stabile Regelung der Gasvolumenströme, wobei die einzelnen Geräte individuell an die jeweiligen Gaseigenschaften angepasst sind. Die Funktionsweise ist in **Abbildung 25** dargestellt.

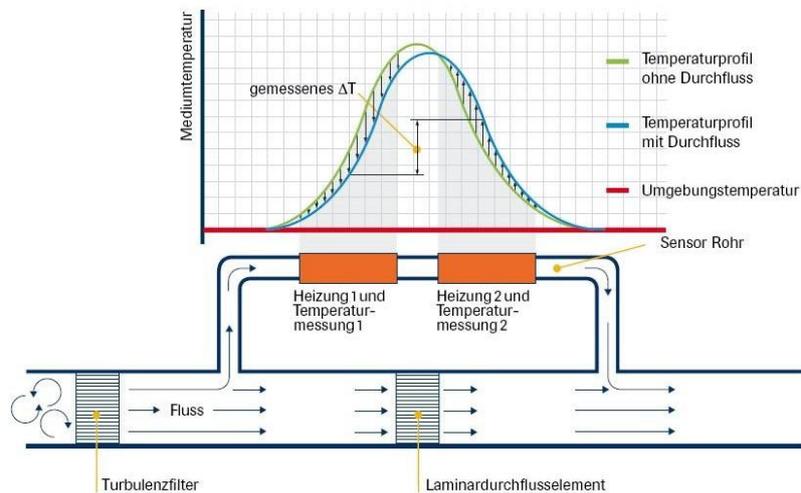


Abbildung 25: Messprinzip eines thermischen Massendurchflussreglers (Quelle: GWI)

Das Messprinzip basiert auf einem Sensor, der aus einem dünnen Edelstahlrohr mit thermischen Widerstandselementen besteht. Ein Teil des Gastroms fließt durch den als Bypass gestalteten Sensor und wird durch zwei Heizungen erwärmt. Der Gasdurchfluss verursacht eine messbare Temperaturdrift an den beiden Heizelementen infolge von Wärmeaustausch. Diese Differenz ist durchflussproportional und bildet das Messsignal. Die Geräte zeichnen sich durch eine hohe Messgenauigkeit von $\pm 0,3\%$ vom Messbereich aus. Mit Hilfe einer digitalen Steuerung lassen sich die gewünschten Gasdurchflüsse für jedes Gerät exakt und reproduzierbar einstellen.

4.3 Verwendetes Brennersystem

Die experimentelle Untersuchung wird mit einem handelsüblichen Industrie-Brenner mit einer Nennleistung von 180 kW durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein additives Brennersystem, welches in vielen

thermoprozesstechnischen Anlagen, überwiegend jedoch in der Metallindustrie, verwendet wird. Der eingesetzte Brenner misst in der Länge 270 mm und kann durch ein additiv angebrachtes Keramikflammrohr auch ohne Brennerstein betrieben werden. Das Flammrohr besteht aus Siliciumcarbid, einer Verbindung aus Silicium und Kohlenstoff, die häufig aufgrund ihrer guten tribologischen Eigenschaften bei gleichzeitiger guter Verfügbarkeit und geringem Gewicht als Ingenieurkeramik eingesetzt wird [71]. Durch verschiedene Brennerköpfe kann eine Anpassung an unterschiedliche Einsatzzwecke bzw. Brenngase erfolgen. Wesentliche Unterschiede der Brennerköpfe sind Geometrie und Bedüsung, wodurch eine andere Verdrehung der Luft erzeugt werden kann. Ebenso kann auf diese Weise die Form der Flamme beeinflusst werden [72]. Dieser Effekt kann auch durch die Wahl des Flammrohres erzielt werden. Die Versorgung des Brenners mit den Brenngasen und dem Oxidator, in diesem Falle Erdgas, Wasserstoff und Luft, wird über ein Gebläse und die zuvor beschriebene Gasmischeinrichtung sichergestellt. Der verwendete Brenner produziert nur geringe Mengen Stickoxide und wird daher als Low-NO_x Brenner bezeichnet. **Abbildung 26** zeigt Details des am Versuchsofen installierten Brenners. **Abbildung 27** verdeutlicht die Funktionsweise des verwendeten Brennersystems hinsichtlich der Gasführung und Mischung. Der vordere Teil des Brenners wird von einem additiven Keramikflammrohr umschlossen.



Abbildung 26: Brenner an der Versuchseinrichtung (Quelle: GWI)

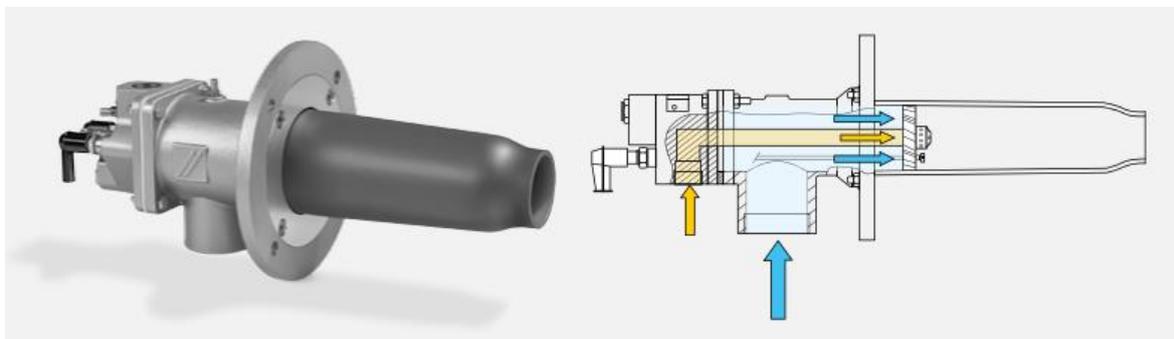


Abbildung 27: Brenner und Schemaskizze [73]

4.4 Aufbau des Versuchsofen

Abbildung 28 zeigt den Aufbau der Versuchsbrennkammer am GWI. Auf der rechten Seite der Brennkammer ist das installierte Brennersystem zu sehen. Die Brennkammer besteht aus drei Segmenten (BK 1 - 3), die über Verschraubungen fest miteinander verbunden sind, zwei trichterförmigen Elementen für die Brenner- und Kaminmontage und dem Abgaskanal.



Abbildung 28: Versuchsbrennkammer am GWI (Quelle: GWI)

Die Innenseite der drei Segmente ist feuerfest ausgekleidet. In jedem der Segmente BK 1 - 3 ist mindestens eine Möglichkeit zur Temperaturmessung gegeben. **Abbildung 29** verdeutlicht den konstruktiven Aufbau der Versuchsbrennkammer. Die Abmessung des Innenraums der Brennkammer beträgt 1.368 mm x 230 mm x 256 mm (L x B x H). Die Gesamtlänge der Brennkammer liegt bei 1,9 Meter.

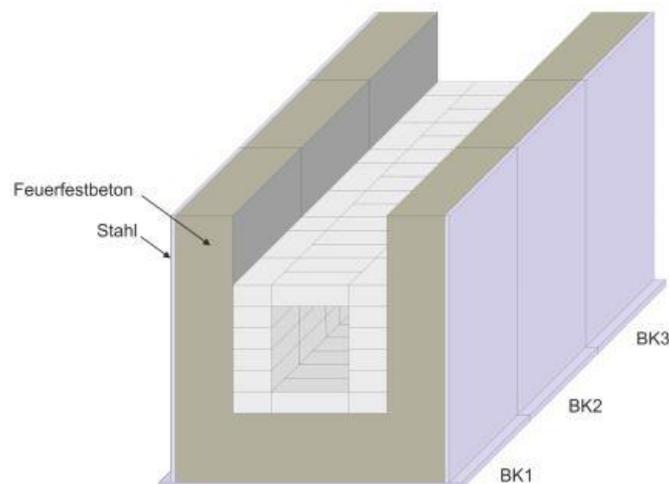


Abbildung 29: Aufbau der Brennkammersegmente (Quelle: GWI)

Abbildung 28 zeigt links von der Brennkammer den Abgaskanal. Dieser bietet eine Messstelle für die Abgasanalyse und mehrere Möglichkeiten zur Temperaturmessung.

Die Brennkammer hat darüber hinaus die Option den Boden der Brennkammer abzusenken. Dadurch lassen sich Proben auch während des Betriebs des Brenners in der Brennkammer positionieren oder aus dieser entnehmen [74]. **Abbildung 30** zeigt dies schematisch.

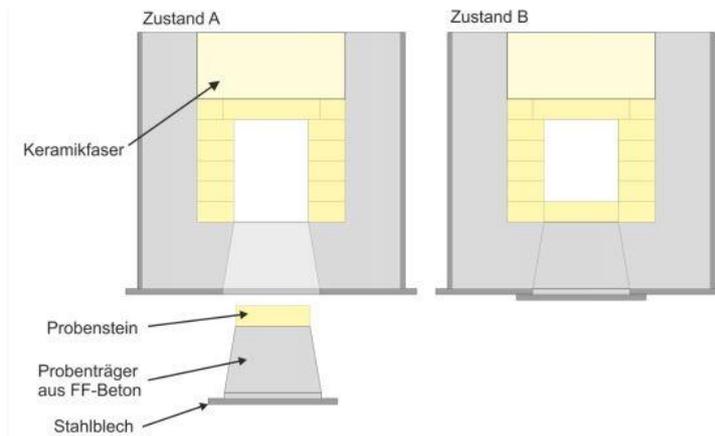


Abbildung 30: Absenkbarer Boden der Brennkammer (Quelle: GWI)

Das Aufbauschema der Versuchsbrennkammer inklusive Abgaskanal ist in **Abbildung 31** dargestellt und gibt einen Überblick über die gesamte Installation. Der Brenner wird auf der linken Seite der **Abbildung 31** angeschlossen. Die Ansicht ist folglich spiegelverkehrt zu **Abbildung 28** dargestellt.

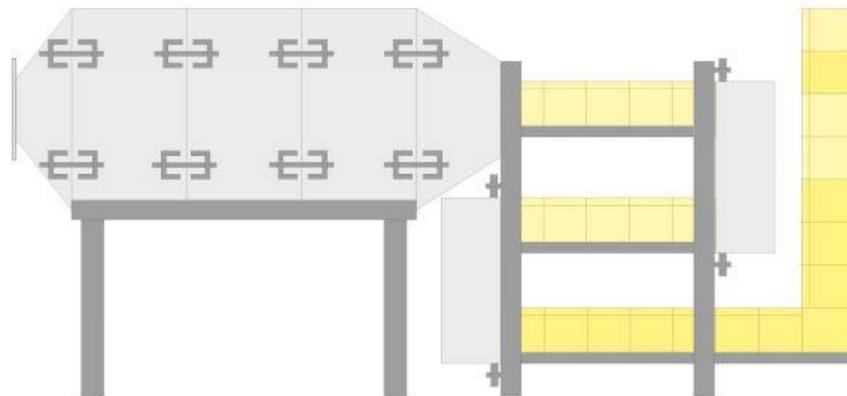


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der Versuchsbrennkammer (Quelle: GWI)

4.5 Auswahl zerstörende und zerstörungsfreie Werkstoffprüfungen

Zur Ermittlung, ob und inwieweit absorbiertes atomares Wasserstoff schwerwiegende Werkstoffschäden verursacht, werden zerstörungsfreie und zerstörende Werkstoffprüfungen durchgeführt. Die Feststellung und Quantifizierung von wasserstoffinduzierten Korrosionsschäden an Eisen- und Nichteisenmetallen bedarf einer genauen Auswahl geeigneter Werkstoffprüfungen.

4.5.1 Elektrolytische Beladung

Mit Hilfe der elektrolytischen Beladung sollen Werkstoffproben gezielt elektrochemisch mit atomarem Wasserstoff in einer Elektrolysezelle beladen werden. Die elektrolytische Beladung ist ein Korrosionstest und dient im Zuge dieser Ausarbeitung zur Feststellung, ob ein Wasserstoffeintrag mittels Elektrolysezelle prinzipiell möglich ist und welche Auswirkungen der diffundierende Wasserstoff auf die mechanischen Kennwerte der Werkstoffe hat. Nachfolgend werden der Versuchsaufbau und die gewählten Betriebsparameter dargestellt und erläutert, die sich auf Grund erfolgreich durchgeführter Vorversuche bewährt haben.

Abbildung 32 zeigt den Versuchsaufbau zur elektrolytischen Beladung von Werkstoffproben. Neben der Werkstoffprobe und einem Elektrolyten werden des Weiteren noch Krokodilklemmen, Leitungen, eine Gleichstromquelle sowie eine Referenzelektrode benötigt. Die Werkstoffprobe dient als Arbeitselektrode.

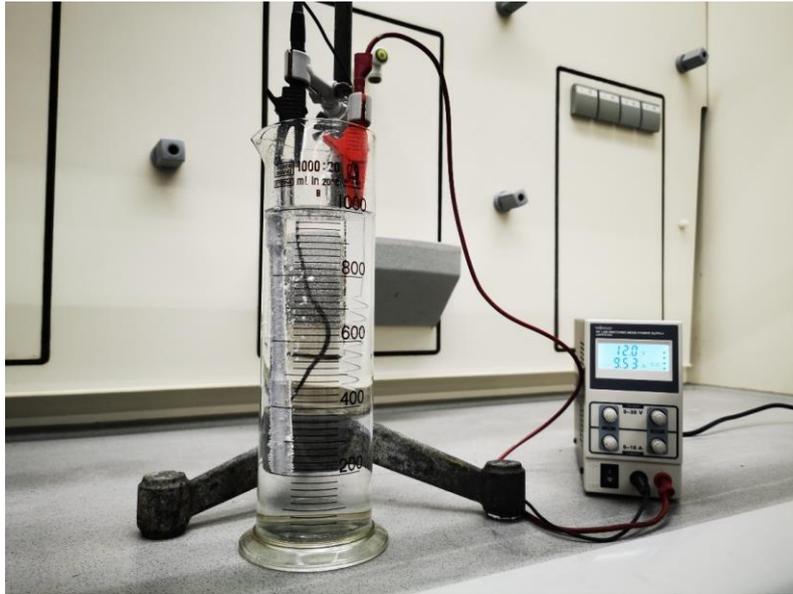


Abbildung 32: Versuchsaufbau elektrolytische Beladung (Quelle: TH Köln)

Auf chemischer Ebene läuft während einer Elektrolyse eine Redoxreaktion ab, welche sich aus Oxidation und Reduktion zusammensetzt. Durch die zwei Elektroden, wovon eine Elektronen abgibt (Kathode) und eine Elektronen aufnimmt (Anode), wird elektrischer Gleichstrom geleitet. Der Stromfluss wird durch die im Elektrolyten enthaltenen Ionen aufrechterhalten. Bei der Elektrolyse wird Wasser zersetzt, wobei Wasserstoff-Kationen zur Kathode und Sauerstoff-Anionen zur Anode wandern. Durch diese chemischen Reaktionen wird gewährleistet, dass atomarer und diffusionsfähiger Wasserstoff an der Oberfläche der Werkstoffprobe, welche als Kathode geschaltet wird, vorliegt. Als Anode wird eine Platinelektrode verwendet, da Platin zum einen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und zum anderen eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit in unterschiedlichen Medien besitzt.

Da die Leitfähigkeit von reinem Wasser zu gering ist, werden wässrige Lösungen aus Salzen, Säuren oder Basen verwendet. In diesem Falle wird als Elektrolyt eine 2 %-ige Schwefelsäure-Lösung verwendet. Zusätzlich wird ein Massenanteil von 0,1 % Ammoniumthiocyanat (NH_4SCN) hinzugegeben, um die Rekombination der Wasserstoffionen zu hemmen. NH_4SCN dient demnach als Promotor.

Die einzustellenden Stromdichten betragen 150 mA/cm^2 bzw. 50 mA/cm^2 bei einer Beladungsdauer von fünf bzw. zwei Stunden [75]. In Abhängigkeit der Geometrie, der zu beladenden Werkstoffproben, sind die Stromdichten passend einzustellen, siehe **Tabelle**. Vor Beginn der Elektrolysen wurden die Probenoberflächen aller Proben aktiviert, d. h. von Fettrückständen und Oxidschichten befreit, da diese den Absorptionsvorgang des Wasserstoffs behindern [6]. Hierzu wurden alle Proben mit Schleifpapier abgeschliffen und anschließend für fünf Minuten in 1 molare Salzsäure gelegt. Die abschließende Reinigung erfolgte mit Ethanol.

Da die Probenoberfläche der Zugproben des S960QL bei einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 und fünf Stunden z. T. Anzeichen von oberflächlicher Lochkorrosion aufwies, wurden die Beladungsparameter angepasst. Auf Grund dessen wird der S960QL ausschließlich bei einer reduzierten Stromdichte von 50 mA/cm^2 und einer Beladungszeit von zwei Stunden beladen. Die Umlaufbiegeproben aus dem Druckbehälterstahl zeigten keine Anzeichen oberflächlicher Lochkorrosion, sodass die Beladungsparameter von 150 mA/cm^2 bei fünf Stunden beibehalten wurde. Die Zugproben der Erdgasleitungen und der Armaturen

wurden ebenfalls bei einer Stromdichte von 150 mA/cm² jedoch bei einer verringerten Beladungsdauer von 2 h beladen.

Tabelle 20: Einzustellende Stromstärken in Abhängigkeit der Probenform

Probenart	Stromdichte	Oberfläche	Stromstärke	Beladungsdauer
Umlaufbiegeprobe (P355NL2)	150 mA/cm ²	63,3 cm ²	9,5 A	5 h
Zugprobe (S960QL)	50 mA/cm ²	70,5 cm ²	10,5 A	2 h
Zugproben Cu-DHP	50 mA/cm ²	38,6 cm ²	5,8 A	2 h
Zugproben Erdgasleitungen (RNG+THY)	150 mA/cm ²	41,35 cm ²	6,2 A	2 h

Die elektrolytische Beladung wird nur an den beiden Stählen P355NL2 und S960QL, an den Zugproben aus Kupfer (Cu-DHP) sowie an den Zugproben der Rohrleitungen und der Armaturen der Erdgasleitungen durchgeführt, da aus diesen im Vorhinein Zug- oder Umlaufbiegeproben hergestellt wurden, sodass unmittelbar nach der Beladung die mechanischen Werkstoffprüfungen stattfinden können.

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, werden die Zugproben der Aluminium- und Kupferlegierungen durch direktes Abgießen der Metallschmelze in dafür vorgesehene Kokillen gewonnen. Da dieser Umformvorgang bereits unter Feuerung wasserstoffhaltiger Brenngase stattgefunden hat, wird keine weitere elektrolytische Beladung durchgeführt.

4.5.2 Wasserstoffgehaltsanalysen

Zur Feststellung des tatsächlich eingebrachten Wasserstoffs in den Werkstoff werden vor und nach den Ofenversuchen, den Auslagerung in Druckwasserstoff und den Elektrolysen Wasserstoffgehaltsanalysen durchgeführt. Bei den Stählen, den Gusslegierungen und den Kupferlegierungen wird der Wasserstoffgehalt mittels Trägergasheißeextraktionen gemessen. Hierbei wird die Werkstoffprobe in einem Graphitiegel auf 3.000 °C erhitzt, wobei die Bestimmung des Gesamtwasserstoffgehalts mittels Wärmeleitfähigkeitszelle erfolgt [76]. Der gemessene Wasserstoffgehalt wird in ppm angegeben. Bei dieser Analysemethode gilt zu beachten, dass der Gesamtwasserstoffgehalt gemessen wird, also auch jener, der durch Falten im Metallgitter abgebunden ist. Eine differenzierte Unterscheidung zwischen diffusibelen und an Falten gebundenen Wasserstoff kann mit dieser Methode nicht getroffen werden. Die Durchführung dieser Analysen erfolgt durch das Analyselabor MICA in Düsseldorf.

Bei den Aluminiumlegierungen lässt sich mit Hilfe der sogenannten Unterdruck-Dichtepfung die Qualität der Schmelze von Aluminiumgusslegierungen charakterisieren [35]. Da sich nur Wasserstoff in nennenswerten Mengen in festem sowie flüssigem Aluminium löst, können durch diese Methode Rückschlüsse auf den Wasserstoffgehalt in der Aluminiumschmelze gezogen werden. Bei der Unterdruck-Dichtebestimmung werden zwei Proben mit circa 80 g aus einer abgekrätzten Schmelze mit einer vorgewärmten Schöpfkelle entnommen und ebenfalls in vorgewärmte Tiegel abgegossen [35]. Die erste Probe erstarrt bei Atmosphärendruck, wohingegen die zweite Probe unter einem Unterdruck von 60 mbar erstarrt.

Abbildung 33 zeigt den Aufbau. Der Unterdruck von 60 mbar soll circa vier Minuten aufrechterhalten werden, damit die Probe genügend Zeit zur vollständigen Erstarrung hat.

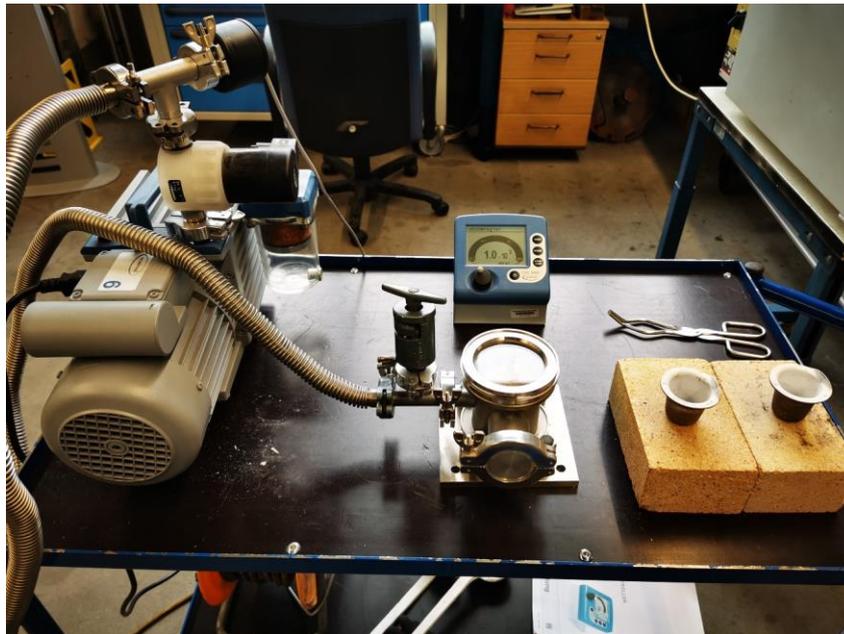


Abbildung 33: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Unterdruck-Dichte (Quelle: TH Köln)

Sofern eine Verunreinigung der Schmelze, in diesem Fall durch Wasserstoffgas, vorliegt, bilden sich unter Atmosphärendruck weniger Poren aus als unter 60 mbar Unterdruck [35]. Sobald beide Proben vollständig erkaltet sind, wird nach dem Archimedisches Prinzip die Dichte der beiden Proben gemessen, welche es nun ermöglicht, einen Dichte-Index, d. h. den prozentualen Dichteunterschied der beiden Proben, zu bestimmen [35]. Die Berechnung des Dichte- Index (DI) erfolgt nach Gleichung 9.

$$DI = \frac{\rho_{1013} - \rho_{60}}{\rho_{1013}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 9}$$

DI = Dichte-Index

ρ_{1013} = Dichte der unter atmosphärischem Druck erstarrten Probe in g/cm^3

ρ_{60} = Dichte der unter 60 mbar erstarrten Probe in g/cm^3

Je größer der Dichte-Index und damit der Dichte-Unterschied der beiden Proben ist, desto größer ist der Wasserstoffgehalt der Schmelze (vgl. **Abbildung 34**).

Abbildung 34 zeigt exemplarisch eine Korrelation zwischen Dichte-Index und Wasserstoffgehalt in $\text{cm}^3/100 \text{ g Al}$ für den Werkstoff AlSi9Mg. Wie zu erkennen, gibt der Dichte-Index den Wasserstoffgehalt nicht vollkommen exakt wieder, sodass es sich hierbei eher um ein vergleichendes Verfahren handelt. Bei den zwei Analysemethoden zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts handelt es sich um zwei verschiedene Einheiten (ppm zu $\text{cm}^3/100 \text{ g}$), die keinen direkten mathematischen Zusammenhang haben, sodass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass 1 ppm Wasserstoff ungefähr $1 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ entsprechen [6]. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs können bei der Auswertung des Wasserstoffgehalts der Aluminiumlegierung die beiden Analysemethoden verglichen werden.

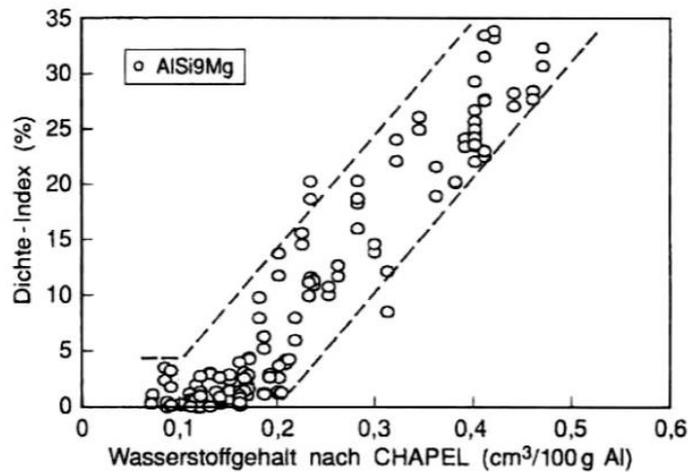


Abbildung 34: Zusammenhang des Dichte-Index und des Wasserstoffgehalts einer AlSi9Mg-Legierung [35]

4.5.3 Metallographische Untersuchungen

Die metallographischen Untersuchungen dienen hauptsächlich der Überprüfung des Metallgefüges nach den Ofenprozessen, der Auslagerung in Druckwasserstoff und den Elektrolysen. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass durch die vorangegangenen Prozesse keine nennenswerten Gefügeänderungen stattgefunden haben, die dazu führen könnten, dass die Ergebnisse des Zug- und Umlaufbiegeversuchs nicht ausschließlich auf den Wasserstoffeintrag zurückzuführen sind. Demnach werden von allen zu untersuchenden Werkstoffen mikroskopische Gefügaufnahmen vor und nach den Versuchen aufgenommen. Die Identifikation und Feststellung von Wasserstoffversprödungen sind durch metallographische Aufnahmen kaum möglich, sodass die Untersuchungen in diesem Rahmen nur zur Kontrolle dienen.

4.5.4 Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)

Mit Hilfe des Raster-Elektronen-Mikroskops lassen sich hochauflösende Aufnahmen der Bruchflächen von Werkstoffproben machen. Sofern es durch den Einfluss von atomarem Wasserstoff zu Versprödungen des Werkstoffs gekommen ist, kann dies anhand von REM-Aufnahmen belegt werden. Typische Kennzeichen für wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden sind s. g. klaffende Korngrenzen oder auch Fischaugen, siehe **Abbildung 35**.

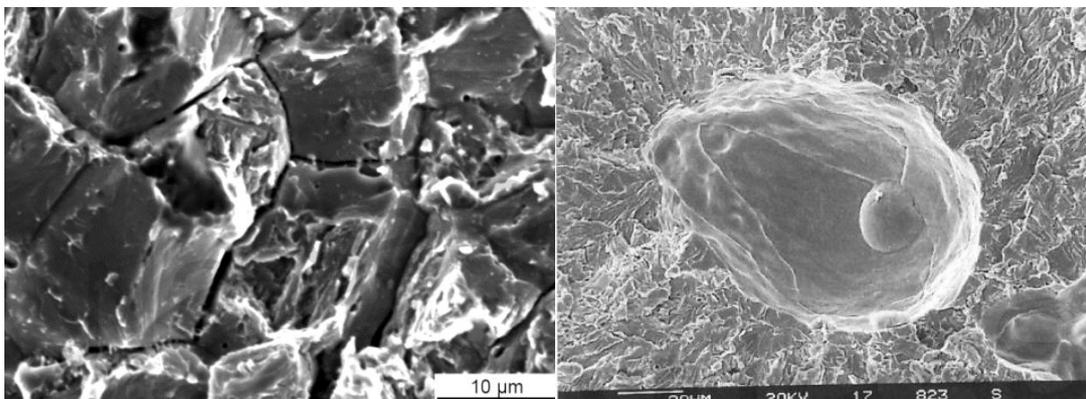


Abbildung 35: REM-Aufnahmen: Klaffende Korngrenzen (links) und Fischaugen (rechts) [6]

In Abhängigkeit der Ergebnisse der mechanischen Werkstoffprüfungen (Zugversuch und Umlaufbiegeversuch) werden REM Aufnahmen im unbehandeltem Referenzzustand sowie nach der jeweiligen Wasserstoffbehandlung (elektrolytische Beladung, Glüh- und Schmelzprozesse und Druckwasserstoff-Beladung) gemacht. Sofern sich im Vergleich zur unbeladenen Referenz typische Kennzeichen wie klaffende Korngrenzen im Bruchbild der beladenen Proben erkennen lassen, so kann davon ausgegangen werden, dass es sich um wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden handelt.

4.5.5 Zugversuch

Wie schon zuvor erwähnt, reichert sich atomarer Wasserstoff im Metallgitter an potentiellen Fehl- oder Rissstellen an, wobei der Diffusionsvorgang Minuten bis hin zu Tagen dauern kann. Auf Grund dessen eignen sich zur Ermittlung möglicher Wasserstoffversprödungen nur Werkstoffprüfungen, bei denen der im Gitter befindliche Wasserstoff ausreichend Zeit hat, um sich an Fehlstellen anzulagern.

Im Zusammenhang mit wasserstoffinduzierten Korrosionsschäden hat sich der sogenannte Langsamzugversuch, auch bekannt unter dem englischen Begriff Slow Strain Rate Testing (SSRT) bewährt. Die Probenfertigung und Durchführung dieses speziellen Zugversuches ist vergleichbar mit den Anforderungen des nach DIN EN ISO 50125 und DIN EN ISO 6892-1 genormten Zugversuches bei Raumtemperatur [35, 64, 77]. Der einzige Unterschied hierbei besteht in der Wahl der Prüfgeschwindigkeit. Auf Basis von DIN EN ISO 7539-7 wurde eine Dehngeschwindigkeit von 10^{-5} 1/s ausgewählt [75] [78].

Zur Feststellung von Wasserstoffversprödungen sind die Dehnungskennwerte Bruchdehnung A sowie die Brucheinschnürung Z von Bedeutung. Die Festigkeitskennwerte spielen in diesem Fall eine eher untergeordnete Rolle. Infolgedessen werden in der nachfolgenden Auswertung nur die beiden Dehnungskennwerte genauer betrachtet.

Die Berechnung der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung erfolgt nach Gleichung 10 und 11.

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 10}$$

$$Z = \frac{S_u - S_0}{S_0} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 11}$$

L_u = Messlänge nach dem Bruch in mm

L_0 = Anfangsmesslänge in mm

S_u = Kleinster Probenquerschnitt nach dem Bruch in mm

S_0 = Anfangsquerschnitt innerhalb der parallelen Längen in mm

Um die Bruchdehnung im Anschluss der Zugprüfung bestimmen zu können, erhält jede Probe im Bereich der Anfangsmesslänge L_0 in einem Abstand von 5 mm Markierungen. **Abbildung 36** zeigt eine eingespannte Zugprobe mit Markierungen. Die Durchführung der Zugprüfungen erfolgt unverzüglich nach der elektrolytischen Beladung bzw. den Ofenversuchen, um lange Lagerungszeiten der frisch beladenen Proben zu vermeiden. Bei zu langen Lagerungszeiten besteht die Gefahr, dass der eingebrachte diffusible Wasserstoff wieder aus der Probe diffundiert.

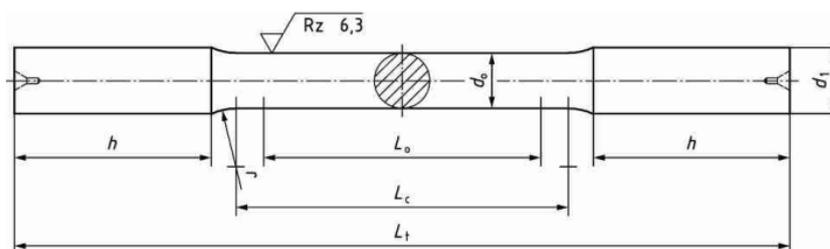
Der Langsamzugversuch wird an allen vorhandenen Werkstoffproben durchgeführt, wobei sich die Probenformen der verschiedenen Werkstoffe zum Teil unterscheiden. Zugproben aus Aluminium- sowie Kupferlegierungen werden nach DIN EN 1706 und DIN EN 1982 hauptsächlich mittels Sand- oder Kokillenguss hergestellt [62] [63]. Zugproben aus Stahl werden wiederum aus vorhandenen Stahlblechen durch die

Fertigungsverfahren Drehen oder Fräsen gewonnen. Trotz der unterschiedlichen Herstellungsverfahren orientieren sich die Probenmaße an DIN 50125 [64].



Abbildung 36: Eingespannte Zugprobe mit Markierungen zur Bestimmung der Bruchdehnung (Quelle: TH Köln)

Bei der gewählten Probenform handelt es sich um Rundzugproben der Form A, welche in Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. dargestellt ist. Die tatsächlichen Maße der Rundzugprobe nach Form A hängen vom gewählten Probendurchmesser (d_0) ab. Da die vorhandenen Stahlbleche des P355NL2 und des S960QL eine Blechdicke von 12 mm aufweisen, wird der Probendurchmesser auf 8 mm und der Kopfdurchmesser (d_1) auf 10 mm festgelegt. Wie **Tabelle 21** zu entnehmen ist, beträgt nach DIN 50125 die Anfangsmesslänge (L_0), bei einem Probendurchmesser von 8 mm, 40 mm. Die Gesamtlänge (L_t) der Probe würde damit 115 mm betragen. Für die Durchführung der Elektrolyse ist es jedoch von Vorteil, wenn die Proben eine größere Gesamtlänge aufweisen. Auf Grund dessen wird die Anfangsmesslänge L_0 verdoppelt und auf 80 mm festgelegt. Dies entspricht einem Proportionalitätsfaktor von $k = 11,3$. Somit ist trotz der Abweichung von den genormten Probenmaßen die Proportionalität der Probe gewährleistet.



Legende

d_0	Probendurchmesser	L_0	Anfangsmesslänge ($L_0 = 5 d_0$)
d_1	Kopfdurchmesser ($\geq 1,2 d_0$)	L_c	Parallele Länge ($L_c \geq L_0 + d_0$)
h	Kopfhöhe	L_t	Gesamtlänge
r	Übergangsradius		

Abbildung 37: Rundprobe mit glatten Zylinder-Köpfen, Form A in mm [64]

Aus dem zur Verfügung gestellten Bestandsmaterial der Erdgasinfrastruktur und aus dem Cu-DHP werden Flachzugproben der Form E (siehe **Abbildung 38**) nach DIN 50125 normgerecht gefertigt [78]. Beim Be-

standsmaterial wurde sich für Flachzugproben der Form E entschieden, da die Wandstärken der zur Verfügung gestellten Rohrleitungen, Armaturen und Gasdruckregelgeräte eine Fertigung von Rundzugproben der Form A nicht zugelassen haben. Die Maße der Zugproben sind der **Tabelle 22** zu entnehmen.

Die Zugversuche des P355NL2 und des S960QL erfolgen an der Universal Zugprüfmaschine Inspekt 300-1+150 der Firma Hegewald & Peschke mit einer maximalen Zugkraft von 300 kN. Die Prüfungen der Flachzugproben erfolgen auf Grund der Geometrie an der Zugprüfmaschine Zwick 1484 der Firma Zwick und Roell.

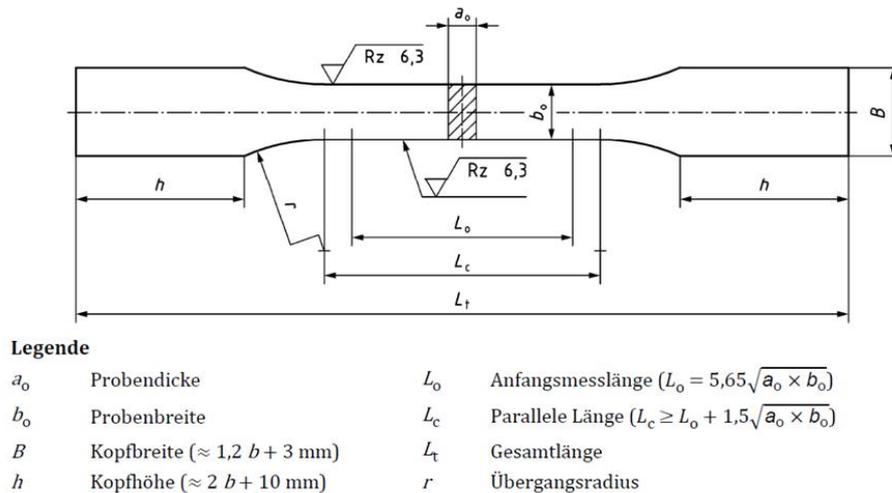


Abbildung 38: Flachzugprobe, Form E in mm [78]

Tabelle 21: Maße der Rundzugprobe Form A nach DIN EN 50125 [64] und die tatsächlich ausgeführten Maße (in mm)

	d_0	L_0	d_1	r	h	L_c	L_t
DIN 50125	8	40	10	6	30	48	115
P355NL2, S960QL	8	80	10	12	70	96	242
Aluminium, Kupfer, Messing	8	40	10	6	30	48	115

Tabelle 20: Maße der Flachzugprobe Form E nach DIN EN 50125 [64]

	b_0	B	a_0	h	L_0	L_c	L_t	r
Bestandsmaterial	10	15	4	30	35	45	120	12
Cu-DHP	10	15	3	30	35	45	120	12

Die mittels Kokillenguss hergestellten Zugproben aus Aluminium, Kupfer und Messing entsprechen den nach DIN 50125 angegebenen Maßen für Zugproben mit einem Probendurchmesser von 8 mm (vgl. **Tabelle 21**). Hier wurde, auf Grund von Materialeinsparungen beim Gießvorgang, auf Änderungen der Probenmaße verzichtet. Die Rundzugproben werden im unbearbeiteten Zustand geprüft. Das heißt, dass die beiden Rundzugproben nur von der restlichen Gussform herausgetrennt werden und ohne weitere Bearbeitung in die Vorrichtungen der Zugprüfmaschinen eingespannt werden [62] [63]. Die Maße der Flachzugproben sind in **Tabelle 22** zusammengefasst.

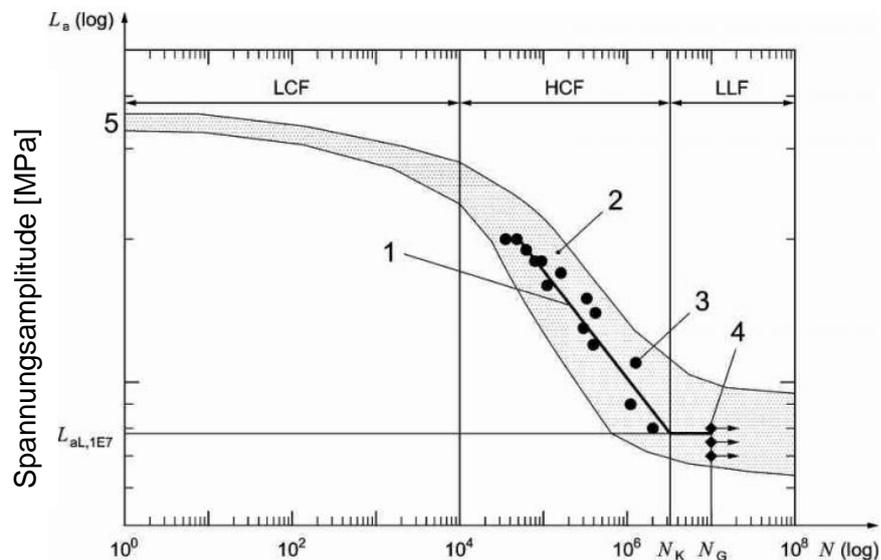
Wegen der geringen Gesamtlänge L_t erfolgen die Zugprüfungen der gegossenen Rundzugproben aus Aluminium, Kupfer und Messing an der Zugprüfmaschine Zwick 1484 der Firma Roell und Zwick mit einer

maximalen Zugkraft von 200 kN. Die Prüfbedingungen werden an beiden Zugprüfmaschinen in gleicher Weise ausgeführt.

4.5.6 Umlaufbiegeversuch

Beim Umlaufbiegeversuch handelt es sich um eine zyklische Werkstoffprüfung. Sie dient der Ermittlung des Biegewechselfestigkeitsverhaltens von metallischen Rundproben bei umlaufender Beanspruchung [80]. Bei diesem Versuch werden gleichartige Rundproben durch ein konstantes Biegemoment umlaufend beansprucht. In Abhängigkeit der gewählten Spannungsamplitude, mit welcher die Probe zyklisch belastet wird, kann diese eine unterschiedliche Anzahl an Schwingspielen ertragen, bis es zum Ausfall der Probe kommt. Mit Hilfe der sogenannten Wöhlerlinie können die Ergebnisse der Umlaufbiegeversuche grafisch dargestellt werden. Die Wöhlerlinie stellt die ertragbaren Schwingspiele in Abhängigkeit der gewählten Spannungsamplitude dar. Die graphische Darstellung erfolgt meist doppellogarithmisch. **Abbildung 39** zeigt die schematische Darstellung einer Wöhlerlinie. Wie zu erkennen, wird diese in drei Abschnitte unterteilt. Man unterscheidet die Kurzzeitfestigkeit (LCF), die Zeitfestigkeit (HCF) und die Dauerfestigkeit (LLF).

Diese Unterscheidung erfolgt auf Basis der erbrachten Schwingspiele und kann sich je nach Werkstoffart leicht unterscheiden. Erbringt ein Werkstoff eine festgelegte Grenzwertzahl (N_G), so wird diese Probe als Durchläufer bezeichnet und zeigt auf, bei welcher Spannungsamplitude der Werkstoff dauerhaft ist. Ab einer Grenzwertzahl von $N_G = 5 \cdot 10^6$ spricht man bei kubisch-raumzentrierten Werkstoffen von einem Durchläufer [80]. Bei kubisch-flächenzentrierten oder hexagonal dichtest gepackten Werkstoffen ist dies der Fall bei einer Grenzwertzahl von $N_G = 10^7$ [80].



Legende

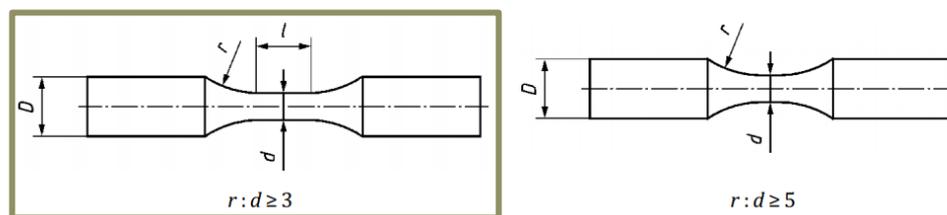
- | | | | |
|---|-----------------------|---|----------------------|
| 1 | Zeitfestigkeitsgerade | 4 | Durchläufer |
| 2 | Streuband Versuche | 5 | Statische Festigkeit |
| 3 | Ausfall | | |

Abbildung 39: Schematische Darstellung eines Wöhlerdiagramms [80]

Wie in den vorherigen Kapiteln erläutert, zeigen sich wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden zum Teil erst nach einer gewissen Zeit, da atomarer Wasserstoff Zeit benötigt, um zu potentiellen Rissstellen zu

diffundieren und dort durch chemische oder metallphysikalische Vorgänge Werkstoffschäden bei mechanischer Belastung hervorzurufen. Da die Durchführung des Umlaufbiegeversuches bei geringen Spannungsamplituden zum Teil mehrere Tage in Anspruch nehmen kann, eignet sich diese zyklische Werkstoffprüfung zum Nachweis von wasserstoffinduzierten Korrosionsschäden. Zum Erhalt von Referenzwerten soll zunächst eine vollständige Wöhlerlinie eines unbehandelten P355NL2 erstellt werden. Im Anschluss daran wird die gleiche Anzahl an Werkstoffproben elektrolytisch beladen und unter den gleichen Prüfbedingungen dem Umlaufbiegeversuch unterzogen. Sofern sich eine Verschiebung der Wöhlerlinie der beladenen Proben im Vergleich zu der Referenz-Wöhlerlinie ergibt, kann dies auf den eingebrachten Wasserstoff zurückgeführt werden.

Zum Erhalt eines Referenzpunktes in welchem Spannungsbereich der Druckbehälterstahl P355NL2 dauerhaft ist, wurden Literaturwerte des S355J2 herangezogen. Für den P355NL2 gibt es keine direkten Literaturwerte, sodass ein vergleichbarer Werkstoff als Anhaltspunkt dient. Nach DIN EN 10025 weist der S355J2 eine Biegezugfestigkeit (σ_{bW}) von 255 N/mm² auf [58]. Da der P355NL2 generell leicht höhere Festigkeitskennwerte als der S355J2 aufweist, wird als Startpunkt für den P355NL2 eine Biegezugfestigkeit von 260 N/mm² festgelegt. Bei einer gewählten Spannungsamplitude von 260 N/mm² sollte der P355NL2 ein Durchläufer sein. Zum Erhalt einer vollständigen Wöhlerlinie werden im Bereich zwischen 200 N/mm² und 360 N/mm² im Abstand von 10 N/mm² bzw. 20 N/mm² weitere Spannungsamplituden untersucht. Pro Spannungsamplitude werden jeweils drei Proben geprüft. Die Bestimmung der notwendigen Gewichte in Abhängigkeit der gewählten Spannungsamplitude erfolgt durch die Berechnung des Widerstandmoments der Rundprobe und des Biegemoments.



Legende

- D Durchmesser der Probeneinspannung
- d Durchmesser der Probe im Prüfbereich
- r Radius im Übergang vom Prüfquerschnitt zum Einspannquerschnitt
- l Länge des Prüfbereichs

Abbildung 40: Probengeometrien der Umlaufbiegeproben nach DIN EN 50113 in mm [79]

Zum Erhalt gültiger Wöhlerlinien ist es von Bedeutung, Proben gleicher Geometrie und Beschaffenheit zu verwenden [81]. Die genauen Probenmaße sind nach DIN EN 50113 nicht exakt festgelegt, da diese in Abhängigkeit der vorhandenen Prüfmaschine zu wählen und anzupassen sind. **Abbildung 40** zeigt nach DIN EN 50113 gebräuchliche Probengeometrien. Unter Berücksichtigung dieser Vorgaben und der verwendeten Umlaufbiegemaschine des Typs UBM 200 der Firma Walter+Bai AG, beträgt der Probendurchmesser der Probeneinspannung (D) 10 mm und der Durchmesser der Probe im Prüfbereich (d) 7 mm. Der Radius im Übergang vom Prüfquerschnitt zum Einspannquerschnitt (r) beträgt dementsprechend 25 mm. Das Verhältnis zwischen r und d ist somit größer als 3, sodass die linke Probengeometrie (grüner Kasten) in **Abbildung 40** gewählt wird. Der Unterschied zu der rechten Probengeometrie liegt in der größeren

Länge des Prüfquerschnitts. Die Gesamtprobenlänge wird auf 225 mm und die Länge des Prüfbereiches (I) auf 79 mm festgelegt. Diese Maße wurden auf Grundlage des Aufbaus der Prüfmaschine definiert.

5 Versuchsergebnisse und Beurteilung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der elektrolytisch beladenen Proben, die Ergebnisse der Wärmebehandlung und der Umschmelzprozesse sowie die Untersuchungen (elektrolytische Beladung und Druckwasserstoffauslagerung) der Bestandsmaterialien der Erdgasinfrastruktur vorgestellt und jeweils im Anschluss daran diskutiert.

5.1 Vorversuche: Elektrolytische Beladung von Zugproben aus dem Werkstoff P355NL2

Wie in den vorherigen Kapiteln schon erwähnt, dienten Vorversuche dem Aufbau und der Evaluation der Elektrolysezelle sowie des Langsamzugversuches zum Nachweis von Wasserstoffversprödungen metallischer Proben [75]. Auf Basis dieser Vorversuche wurden die Betriebsbedingungen der Elektrolyse und die Prüfparameter des Zugversuches festgelegt, welche als Grundlage für alle weiteren Untersuchungen dienen. Bei dem zu untersuchenden Werkstoff handelt es sich um den schon bekannten Druckbehälterstahl P355NL2. Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt.

Abbildung 41 bis **Abbildung 43** zeigen die Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen sowie die ermittelten Bruchdehnungen und -einschnürungen der durchgeführten Testreihen. Zur Evaluierung welche Beladungsmethode den größten Wasserstoffeintrag im Vergleich zu einer unbeladenen Referenzprobe hat, wurden sechs verschiedene Beladungsmethoden untersucht. Bei den elektrolytischen Beladungen wurden die Beladungszeit und die Stromdichte variiert. Wie den Achsenbeschriftungen der **Abbildung 41** bis **Abbildung 43** zu entnehmen ist, betrug die Beladungszeit eine oder fünf Stunden bei Stromdichten von 50 mA/cm^2 (50-1h/5h), 150 mA/cm^2 (150-1h/5h) und 310 mA/cm^2 (310-5h). Als Alternative zur elektrolytischen Beladung wurde zudem die Beladung mit Salzsäure (Säure (HCl)) gewählt.

Die Auswertung der Wasserstoffgehaltsanalyse hat ergeben, dass der größte Wasserstoffeintrag bei einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 und einer Beladungszeit von fünf Stunden realisiert werden konnte. Der Wasserstoffgehalt betrug hierbei $8,7 \text{ ppm}$ wohingegen die unbeladene Referenzprobe nur einen Wasserstoffgehalt von $3,25 \text{ ppm}$ aufweist. Laut des Max-Planck-Instituts (MPI) sollte der durchschnittliche Gesamtwasserstoffgehalt in Stählen unter 5 ppm liegen, um sicherzustellen, dass keine Werkstoffschäden auftreten [82]. Nimmt man diesen Wert als Anhaltspunkt, so konnte mit Hilfe der elektrolytischen Beladung vor allem bei einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 und einer Beladungszeit von 5 h reproduzierbar atomarer Wasserstoff in den Druckbehälterstahl eingetragen werden.

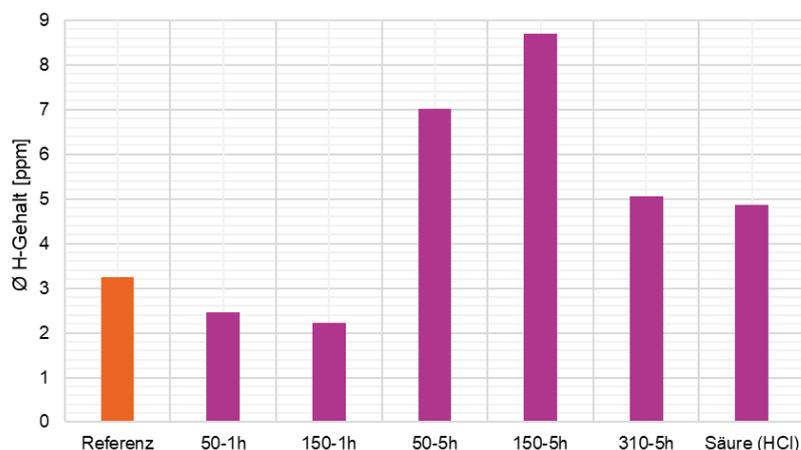


Abbildung 41: Durchschnittlicher Wasserstoffgehalt der durchgeführten Testreihen am P355NL2 [75]

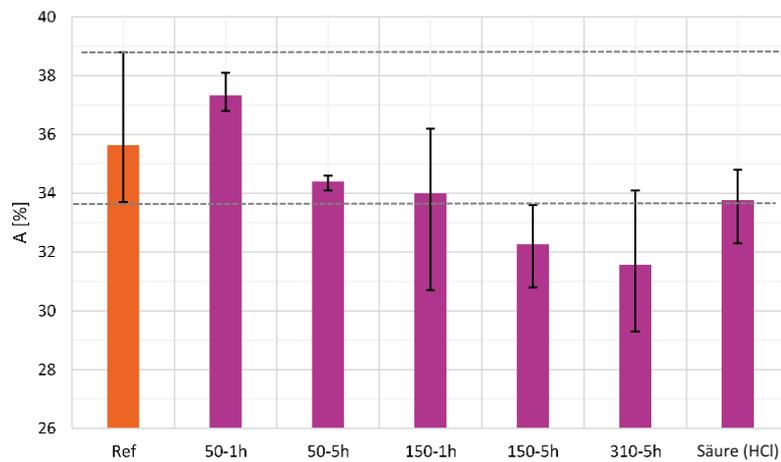


Abbildung 42: Mittelwerte und Streubänder der Bruchdehnung der durchgeführten Testreihen am P355NL2 [75]

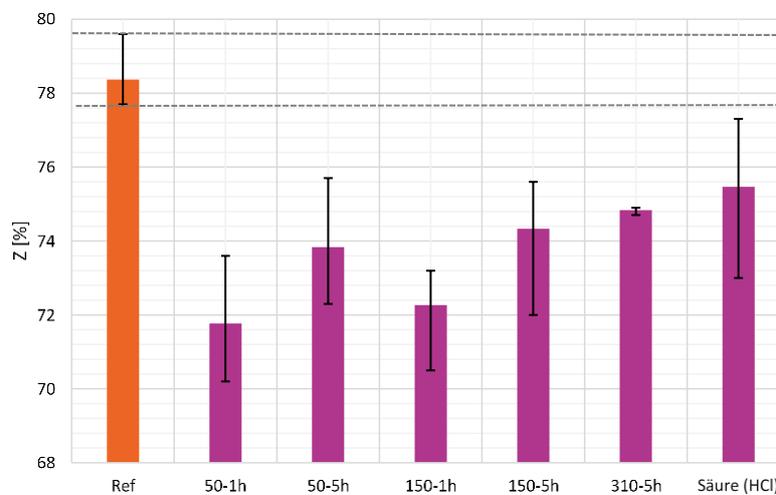


Abbildung 43: Mittelwerte und Streubänder der Brucheinschnürung der durchgeführten Testreihen am P355NL2 [75]

Der im Anschluss an die elektrolytische Beladung stattfindende Langsamzugversuch wurde bei einer Dehngeschwindigkeit von 0,001 %/s durchgeführt. Die Auswertung des Langsamzugversuches hat gezeigt, dass die elektrolytisch beladenen Zugproben geringere Bruchdehnungen (A) und Brucheinschnürungen (Z) aufweisen als die unbeladenen Referenzproben. Bei den Bruchdehnungen konnte ein Abfall von bis zu 4 % und bei der Brucheinschnürung ein Abfall von bis zu 6,6 % im Vergleich zu den Referenzproben festgestellt werden.

Zusammenfassend zeigten diese Ergebnisse, dass mit Hilfe der elektrolytischen Beladung Wasserstoff in metallische Proben eingetragen werden kann und dieser Auswirkungen auf die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung hat.

5.2 Elektrolytische Beladung von Zugproben aus dem Werkstoff S960QL

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der elektrolytischen Beladung des hochfesten vergüteten Feinkornbaustahls S960QL dargestellt. Wie zuvor erwähnt, wurden vor der Beladung die Oberflächen der Proben aktiviert und anschließend für zwei Stunden bei einer Stromdichte von 50 mA/cm² beladen.

5.2.1 Metallographische Untersuchungen

Durch die Aufnahme mikroskopischer Schliffbilder vor und nach der elektrolytischen Beladung konnte festgestellt werden, dass es zu keiner Änderung der Gefügestruktur gekommen ist. In **Abbildung 44** sind die beiden Schliffbilder vor und nach der elektrolytischen Beladung dargestellt. Hierdurch kann ausgeschlossen werden, dass es auf Grund von ungewollten Gefügeänderungen zu einem Einfluss auf die mechanischen Kennwerte des S960QL gekommen ist.

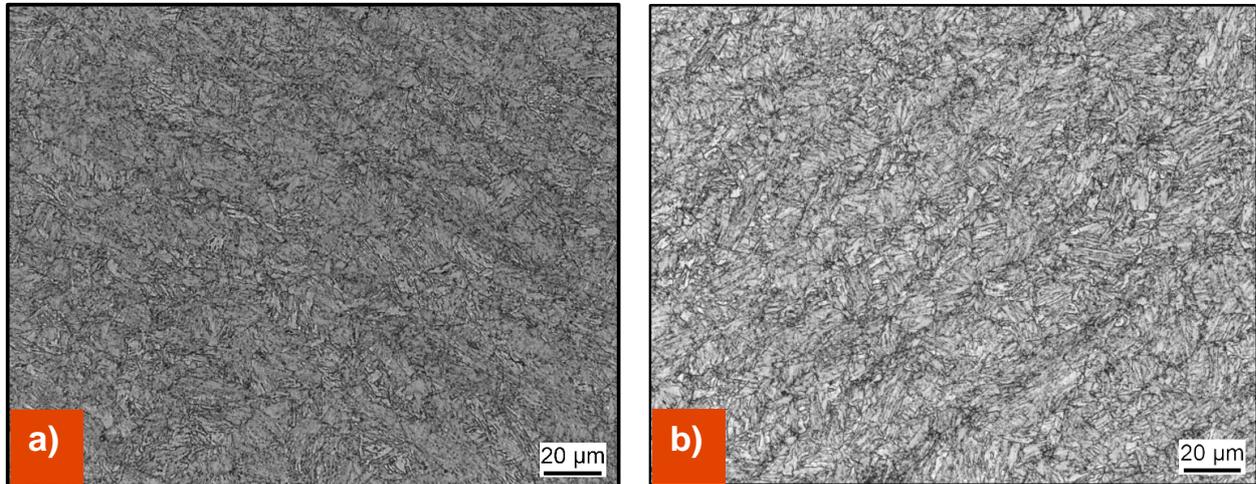


Abbildung 44: Vergleich der Gefügestruktur a) vor der elektrolytischen Beladung und b) nach der elektrolytischen Beladung (50 mA/cm² für 2 h) (Quelle: TH Köln)

5.2.2 Wasserstoffgehaltsanalyse

Tabelle 23 zeigt die Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen. Wie schon zuvor erwähnt, wird bei der Trägerheißgasextraktion der Gesamtwasserstoffgehalt gemessen, d. h. auch solcher, der in tiefen Traps gebunden ist und somit im Regelfall keine schädigende Wirkung mehr hat. Da auszuschließen ist, dass der hochfeste Stahl S960QL schon im Auslieferungszustand einen diffusibelen Wasserstoffgehalt von 1,5 ppm aufweist, handelt es sich hierbei womöglich um in tiefen Fällen gebundenen Wasserstoff, der zunächst keine schädigende Wirkung hat. Nach der elektrolytischen Beladung konnte ein Gesamtwasserstoffgehalt von 2,2 ppm nachgewiesen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die elektrolytische Beladung im Vergleich zur Referenzprobe mind. 0,7 ppm Wasserstoff eingetragen werden konnte. Inwieweit es sich hierbei um diffusibelen, freibeweglichen Wasserstoff handelt, welcher sich an Spannungsspitzen im Werkstoff ansammelt und so zu irreversiblen Werkstoffschädigungen führt, soll die Auswertung der Dehnungskennwerte A und Z des Zugversuchs zeigen.

Tabelle 213: Wasserstoffgehalt einer unbeladenen Referenz und einer elektrolytisch beladenen Probe des S960QL

Probe	Messung 1 [ppm]	Messung 2 [ppm]	Ø H-Gehalt [ppm]
Unbehandelte Referenz	1,0	2,0	1,5
Elektrolytische Beladung 50 mA/cm ² bei 2 h	2,2	2,2	2,2

5.2.3 Ergebnisdarstellung des Zugversuchs

Unabhängig von der Auswertung der Dehnungskennwerte zur Ermittlung ob die elektrolytische Beladung mit Wasserstoff zu Werkstoffschäden führt, fiel bei der Betrachtung der Bruchflächen aller Proben eine Spaltung in Längsrichtung der Rundzugprobe auf. In **Abbildung 45** ist diese dargestellt. Da sowohl die

unbeladenen als auch die elektrolytisch beladenen Proben diese Spaltung aufwiesen, ist dies nicht auf den Einfluss des Wasserstoffs zurückzuführen. Der Grund für dieses Erscheinungsbild beim Bruch ist auf eine geringe Z-Güte des Blechs, aus welchem die Rundzugproben gefertigt wurden, zurückzuführen. Die Z-Güte beschreibt nach DIN EN 10164, dass ein Stahlblech bei einer Belastung in Dickenrichtung, d. h. senkrecht zur Oberfläche, Mindestwerte der Brucheinschnürung erreichen muss [83].

Durch verstärkte Ausbildungen von Seigerungen, welche sich durch das Walzen linienförmig im Gefüge ansammeln, nimmt die Z-Güte eines Stahls ab. Im Falle des hier verwendeten S960QL wurde ein Makroschliff angefertigt. In **Abbildung 46** erkennt man genau in der Mitte des Bleches eine dunkle Linie, die auf eine Seigerungszeile hindeutet. Da die Rundzugprobe genau in der Mitte des Bleches entnommen wurde, weist das Bruchbild der Zugproben eine Art Spalt auf. Zur genaueren Charakterisierung der Z-Güte werden nach DIN EN 10164 bestimmte Prüfkriterien vorgeschrieben [83]. Im Regelfall ist der Einfluss der Z-Güte auf die restlichen mechanischen Kennwerte, die durch den Zug- oder Kerbschlagbiegeversuch ermittelt werden, jedoch gering [84].

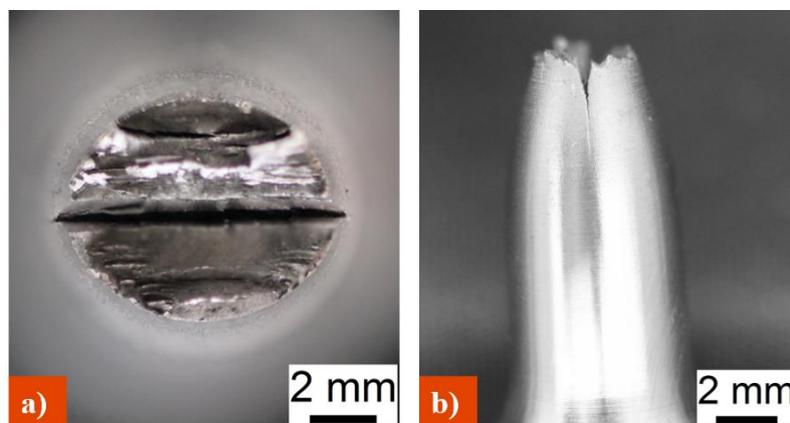


Abbildung 45: Bruchbild einer unbeladenen Rundzugprobe des S960QL a) Draufsicht und b) Seitenansicht (Quelle: TH Köln)

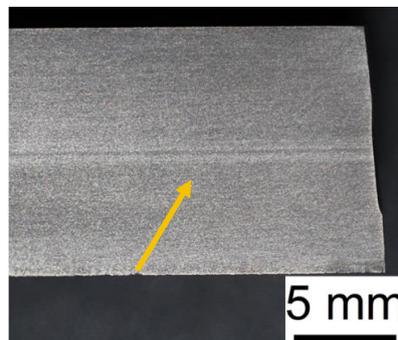


Abbildung 6: Makroschliff des S960QL mit erkennbarer Seigerungszeile (Quelle: TH Köln)

In **Abbildung 47** und **Abbildung 48** sind die Mittelwerte der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung des S960QL vor und nach der elektrolytischen Beladung dargestellt. Insgesamt wurden bei der Referenz und der elektrolytischen Beladung je sechs Zugproben untersucht. Der Einfluss des eingetragenen Wasserstoffs ist sowohl bei der Bruchdehnung als auch bei der Brucheinschnürung deutlich zu erkennen. Im Vergleich zu der unbeladenen Referenzprobe weisen die Werte der Bruchdehnung A und der Brucheinschnürung Z der beladenen Proben nur noch 50 % der Ausgangswerte auf. Die elektrolytische Beladung des S960QL führte demnach zu einem signifikanten Abfall der Dehnungskennwerte.

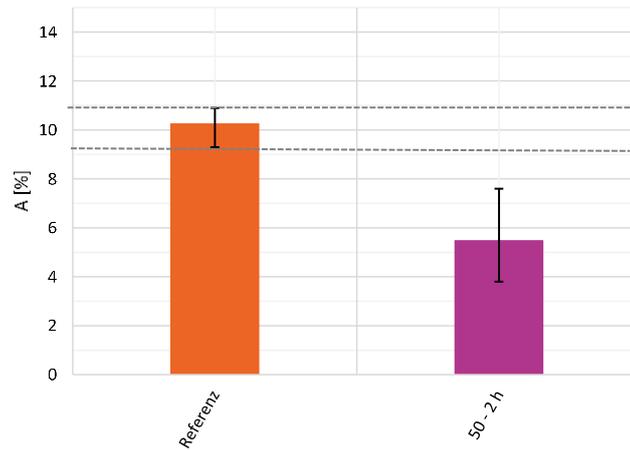


Abbildung 47: Mittelwerte und Streubänder der Bruchdehnung des S960QL - Referenz und elektrolytische Beladung (50mA/cm² für 2 h) (Quelle: TH Köln)

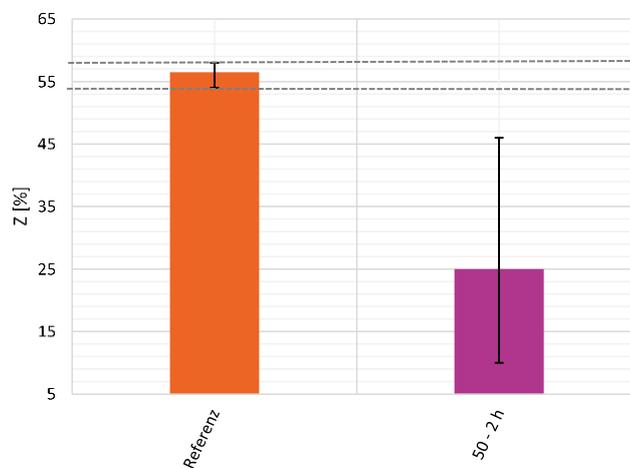


Abbildung 48: Mittelwerte und Streubänder der Brucheinschnürung des S960QL - Referenz und elektrolytische Beladung (Quelle: TH Köln)

Wie zuvor dargestellt, diene die Untersuchung des hochfesten vergüteten Feinkornbaustahl S960QL zu Vergleichszwecken, wie stark mechanische Kennwerte durch den Eintrag von Wasserstoff beeinflusst werden können.

5.2.4 Ergebnisdarstellung und Auswertung der REM-Aufnahmen

Der Vergleich von REM-Aufnahmen der unbeladenen Referenz und den beladenen Proben lässt typische Merkmale wasserstoffinduzierter Korrosionsschäden wie klaffende Korngrenzen (vgl. Pfeile) erkennen. In **Abbildung 49** und **Abbildung 50** sind exemplarische REM-Aufnahmen des S960QL im unbeladenen und beladenen Zustand dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass bei der unbeladenen Probe (**Abbildung 49**) keinerlei Anzeichen für klaffende Korngrenzen zu sehen sind, wohingegen die beladene Probe (**Abbildung 50** und **Abbildung 51**) eine Vielzahl dieses Merkmals aufweist. Da die unbeladene Referenz frei von klaffenden Korngrenzen ist und diese nur nach der elektrolytischen Beladung zu erkennen sind, lässt sich diese korrosive Schädigung allein auf den elektrolytisch eingebrachten Wasserstoff zurückführen.

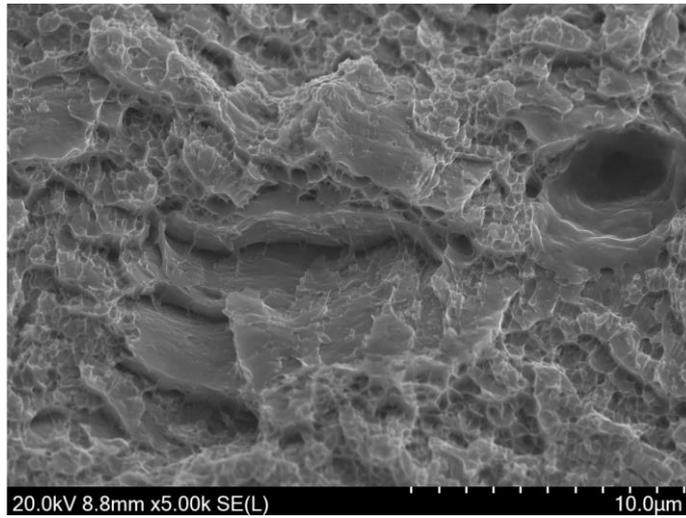


Abbildung 49: REM-Aufnahme der unbeladenen Referenz des S960QL (Quelle: TH Köln)

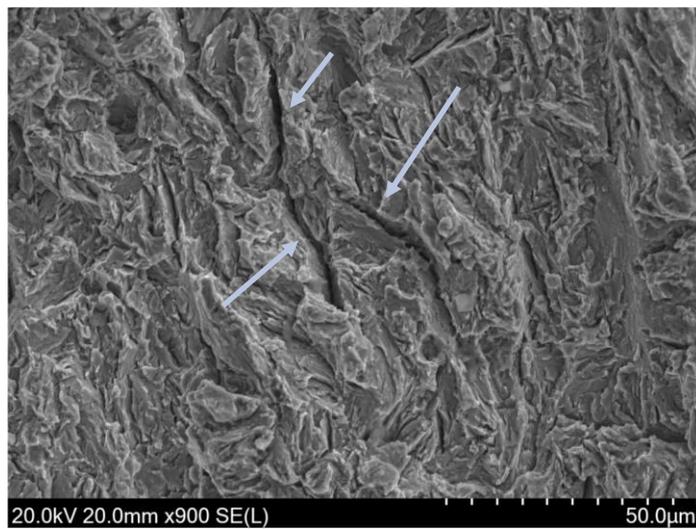


Abbildung 50: REM-Aufnahme einer beladenen Probe des S960QL mit klaffenden Korngrenzen (Quelle: TH Köln)

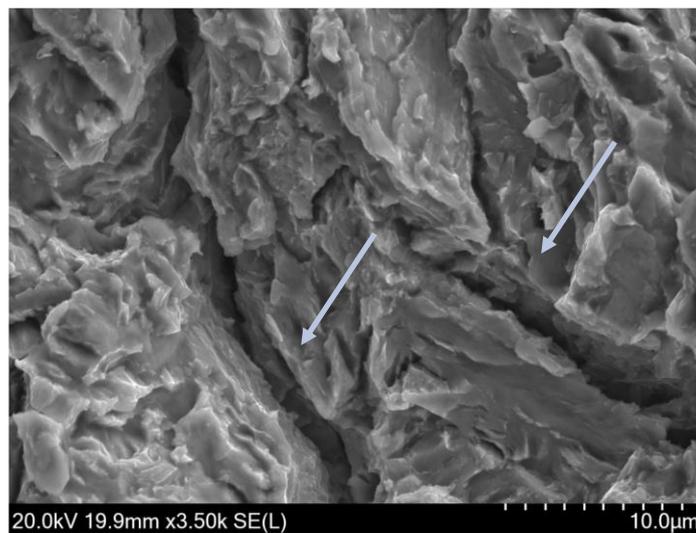


Abbildung 51: REM-Aufnahme einer beladenen Probe des S960QL mit klaffenden Korngrenzen (Vergrößerung) (Quelle: TH Köln)

5.3 Elektrolytische Beladung von Zugproben aus dem Werkstoff Cu-DHP

Die elektrolytische Beladung der Flachzugproben aus Cu-DHP erfolgte bei einer Stromdichte von 150 mA/cm² bei einer Beladungszeit von 2 h. Wie bei den Elektrolysen zuvor, erfolgt die Begutachtung der Wasserstoffgehaltsanalysen und der Ergebnisse der Zugversuche im Vergleich zu einer unbeladenen Referenz.

5.3.1 Wasserstoffgehaltsanalysen

In **Tabelle 24** sind die Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen der unbeladenen Referenz und der elektrolytisch beladenen Proben zusammengefasst. Wie in **Tabelle 24** zu erkennen, konnte durch die elektrolytische Beladung 6,3 ppm Wasserstoff im Vergleich zur unbeladenen Referenz eingetragen werden. Auch hierbei handelt es sich wieder um die Angabe des Gesamtwasserstoffgehalts.

Tabelle 224: Wasserstoffgehalt einer unbeladenen Referenz und einer elektrolytisch beladenen Probe des Cu-DHP

Probe	Messung 1 [ppm]	Messung 2 [ppm]	Ø H-Gehalt [ppm]
Unbehandelte Referenz	3,3	1,9	2,6
Elektrolytische Beladung 150 mA/cm ² bei 2 h	7,9	9,8	8,9

5.3.2 Ergebnisdarstellung des Zugversuchs

In **Abbildung 52** und **Abbildung 53** sind die Ergebnisse der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung vor und nach der elektrolytischen Beladung dargestellt.

Wie zu erkennen, zeigt sich im Vergleich zur unbeladenen Referenz keine signifikanten Abfälle der beiden Dehnungskennwerte, die auf eingetragenen Wasserstoff zurückzuführen sind.

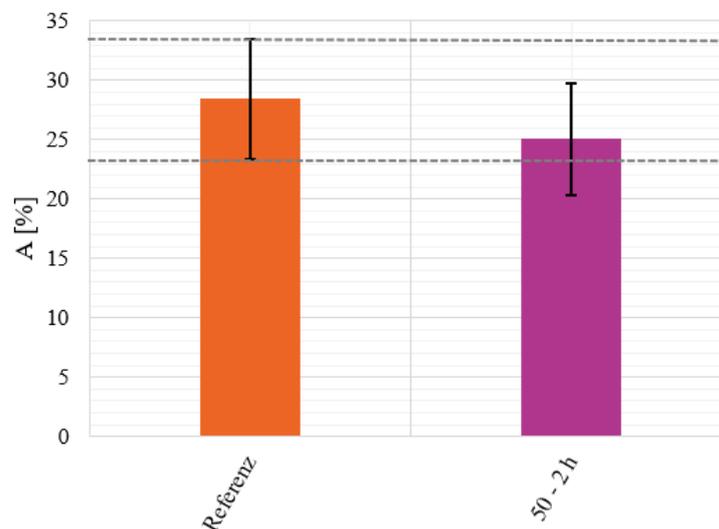


Abbildung 52: Mittelwerte und Streubänder der Bruchdehnung des Cu-DHP - Referenz und elektrolytische Beladung (Quelle: TH Köln)

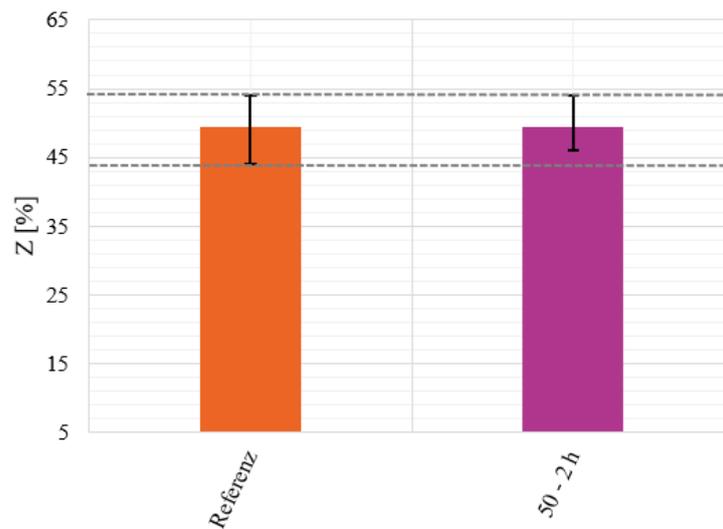
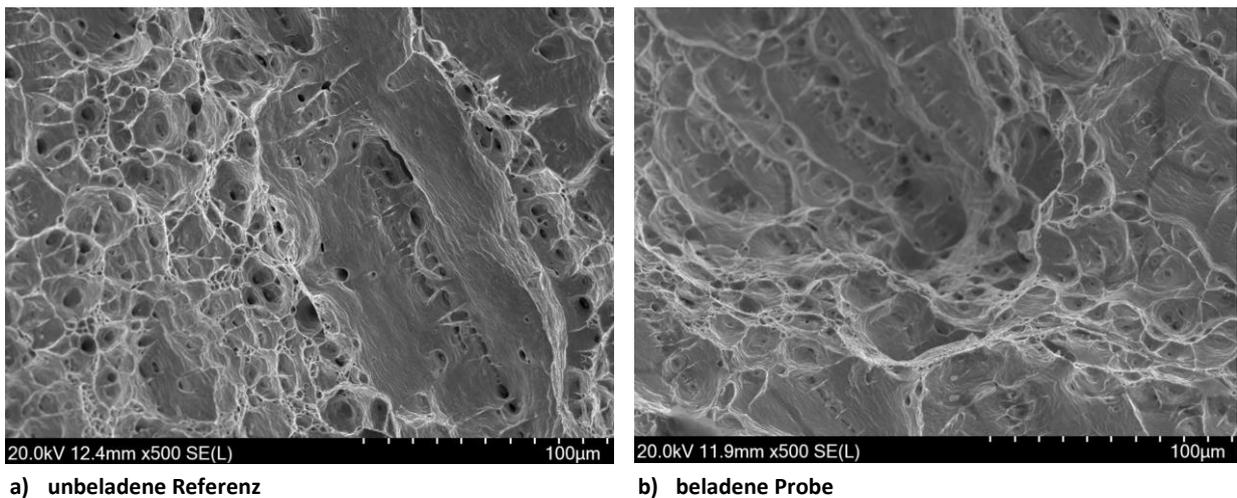


Abbildung 53: Mittelwerte und Streubänder der Brucheinschnürung des Cu-DHP - Referenz und elektrolytische Beladung (Quelle: TH Köln)

5.3.3 Ergebnisdarstellung und Auswertung der REM-Aufnahmen

Der Vergleich, siehe **Abbildung 54**, der REM-Aufnahmen einer unbeladenen und einer elektrolytisch beladenen Probe zeigt keine Unterschiede und damit auch keine typischen Merkmale eines wasserstoffinduzierten Korrosionsschadens.



a) unbeladene Referenz

b) beladene Probe

Abbildung 54: REM-Aufnahme einer unbeladenen Referenz (links) und einer (rechts) des Cu-DHP (Quelle: TH Köln)

5.4 Ergebnisdiskussion der elektrolytischen Beladungen

Wie schon durch die Vorversuche bewiesen, lässt sich durch elektrolytische Beladung Wasserstoff künstlich in metallische Werkstoffe einbringen. Der in den P355NL2 eingetragene Wasserstoff führte bei der Bruchdehnung zu einem Abfall von 4 % und bei der Brucheinschnürung zu einem Abfall von 6,6 %. Die Ermittlung dieser beiden Dehnungskennwerte erfolgte durch den (Langsam-)Zugversuch, welcher zu den statischen Werkstoffprüfungen gehört, da die Probe nur einer statischen Zugbeanspruchung ausgesetzt ist. Dieser Abfall von 4 % bzw. 6,6 % kann jedoch als geringfügig betrachtet werden.

S960QL: Elektrolytisch beladene Zugproben

Die elektrolytische Beladung des S960QL hat gezeigt, dass auch schon ein Wasserstoffeintrag von einem ppm zu einem starken Abfall der Dehnungskennwerte führen kann. Obwohl der S960QL als Werkstoff für den allgemeinen Apparate- und Rohrleitungsbau nicht zur Anwendung kommt, lassen sich anhand der Ergebnisse die schwerwiegenden Folgen des absorbierten, atomaren Wasserstoffs erkennen. Zudem dienen die Ergebnisse des Zugversuchs des S960QL als Vergleichswerte für die Ergebnisse des P355NL2. Der Vergleich der beiden Werkstoffe zeigt, dass der Einfluss des Wasserstoffs abhängig von der jeweiligen Mikrostruktur ist. In diesem Fall weist das eher inhomogene martensitisch-bainitische Gefüge des S960QL eine Vielzahl an möglichen Haftstellen für reversiblen und irreversiblen gebundenen Wasserstoff auf. Außerdem führt die verzerrte Gitterstruktur zu örtlich hohen Spannungen, die günstige Stellen für die Anlagerung von atomarem Wasserstoff darstellen. Im Vergleich dazu, ist das ferritisch-perlitische Gefüge des P355NL2 auf Grund einer höheren Homogenität und geringerer Festigkeitswerte weniger anfällig für wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden. Dennoch konnten durch die elektrochemischen Beladungen leichte Verringerungen der Dehnungskennwerte festgestellt werden.

Zyklische Materialprüfungen finden im Vergleich zu den statischen Prüfverfahren nur noch sehr selten Anwendung. Im Regelfall werden Flacherzeugnisse, Stabmaterial und auch Schweißkonstruktionen aus metallischen Werkstoffen nur mittels statischer und dynamischer Werkstoffprüfungen, wie dem Zugversuch, der Härteprüfung und dem Kerbschlagbiegeversuch geprüft und charakterisiert. Vor allem die mechanischen Kennwerte, wie die obere Streckgrenze (R_{eH}) und die Bruchdehnung (A), welche durch den Zugversuch ermittelt werden, spielen bei der Auslegung und Berechnung von Konstruktionen entscheidende Rollen. Auf Grund dessen finden sich zu fast allen gängigen metallischen Werkstoffen und den dazugehörigen Legierungen genormte Mindestwerte, die zu gewährleisten sind. Im Vergleich dazu gibt es nur sehr vereinzelt Literaturdaten bzw. genormte Mindestwerte der mechanischen Kennwerte, welche durch zyklische Materialprüfungen, wie z. B. dem Umlaufbiegeversuch, ermittelt werden. Bei den meisten Apparatebaukonstruktionen kommt es zu keinen zyklischen Belastungen während des Betriebs, sodass die Bestimmung zyklischer Kennwerte auch nicht notwendig ist. Ausnahmen sind hier beispielsweise Automobilkomponenten, Verbindungselemente oder auch Maschinenbaukomponenten wie Kompressoren oder Ventilatoren. Im Zusammenhang mit der Einspeisung von Wasserstoff ins Erdgasnetz sollten zyklische Materialprüfungen genauer betrachtet und ausgewertet werden. So kommt es bei Erdgasleistungen mit einem durchschnittlichen Betriebsdruck von 35 bar zu Druckspitzen von bis zu 7 bar während des Betriebs [6]. Sofern es zur Absorption von atomarem Wasserstoff während des Betriebs kommt, kann dieser die ertragbaren Schwingspiele der Rohrleitung verringern, was zum frühzeitigen Versagen der Erdgas-/Wasserstoffleitung führen könnte. Wie die vorläufigen Ergebnisse des Umlaufbiegeversuches an elektrolytisch beladenen Proben gezeigt haben, kommt es zu einem Abfall der ertragbaren Schwingspiele des Druckbehälterstahls.

Wie zuvor schon dargestellt, benötigt absorbiertes Wasserstoff im Metallgitter Zeit, um an energetisch günstige Stellen zu diffundieren und sich dort anzusammeln. Energetisch günstige Stellen sind für atomaren Wasserstoff Bereiche mit örtlich hohen Spannungen infolge von Belastungen. Da der Umlaufbiegeversuch je nach erreichbarer Schwingspielzahl einige Tage in Anspruch nehmen kann, hat der Wasserstoff genügend Zeit zu Orten erhöhter Spannungen zu diffundieren.

Cu-DHP: Elektrolytisch beladene Zugproben

Die Wasserstoffgehaltsanalysen des unbeladenen und beladenen Cu-DHP lassen darauf schließen, dass es durch die elektrolytische Beladung zwar zum Eintrag von Wasserstoff in den Werkstoff gekommen ist,

dieser aber keinen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte Bruchdehnung und Brucheinschnürung hat. Auch die Untersuchung des Bruches durch das REM weisen keine typischen Merkmale der Wasserstoffkrankheit von Kupfer auf.

Da es sich bei dem untersuchten Werkstoff um sauerstofffreies Kupfer handelt, ist die Gefahr einer möglichen Wasserstoffkrankheit sehr gering, da vorhandener Sauerstoff mit Hilfe eines Oxidationsmittels abgebunden ist und so für diffundierten atomaren Wasserstoff nicht mehr zur Verfügung steht. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass der durch die elektrolytische Beladung eingetragene Wasserstoff im Metallgitter vorhanden ist, dort aber zu keiner Schädigung führt, da kein freies Sauerstoffatom zur Bildung eines Wassermoleküls zur Verfügung steht.

5.5 Ergebnisse Glühversuche – Wärmebehandlung P355NL2

Zur Untersuchung von Wärmebehandlungen bei Stählen unter Feuerung wasserstoffhaltiger Brenngase wurde der Druckbehälterstahl P355NL2 normalgeglüht. Zur Beurteilung der Auswirkungen des Normalglühens unter Verwendung wasserstoffhaltiger Brenngase auf den P355NL2 wurden metallographische Untersuchungen, Wasserstoffgehaltsanalysen und der Zugversuch durchgeführt. Diese werden nachfolgend detailliert dargestellt und betrachtet.

5.5.1 Metallographische Untersuchungen

Um sicherzustellen, dass es durch das Normalglühen zu keinen wesentlichen Gefügeänderungen, welche nicht auf eingebrachten atomaren Wasserstoff zurückzuführen sind, gekommen ist, wurden mikroskopische Gefügebildungen erstellt. In **Abbildung 55** sind alle Gefügebildungen der unterschiedlichen Behandlungszustände zusammengefasst. Als Vergleich dient Bild a), welches den unbehandelten Referenzzustand darstellt. Da es sich bei dem unbehandelten Referenzzustand des P355NL2 schon um ein normales, feinkörniges ferritisch-perlitisches Gefüge handelt, sollte eine weitere Wärmebehandlung in Form des Normalglühens keine nennenswerte Gefügeänderung hervorrufen. Die mikroskopischen Aufnahmen b) - f) der **Abbildung 55** bestätigen diese Annahme. Im Vergleich zum Referenzzustand lassen sich keine Gefügeänderungen feststellen. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es zu Änderungen der mechanischen Kennwerte auf Grund von anderweitigen Gefügeänderungen gekommen ist, die nicht auf den eingetragenen Wasserstoff zurückzuführen sind.

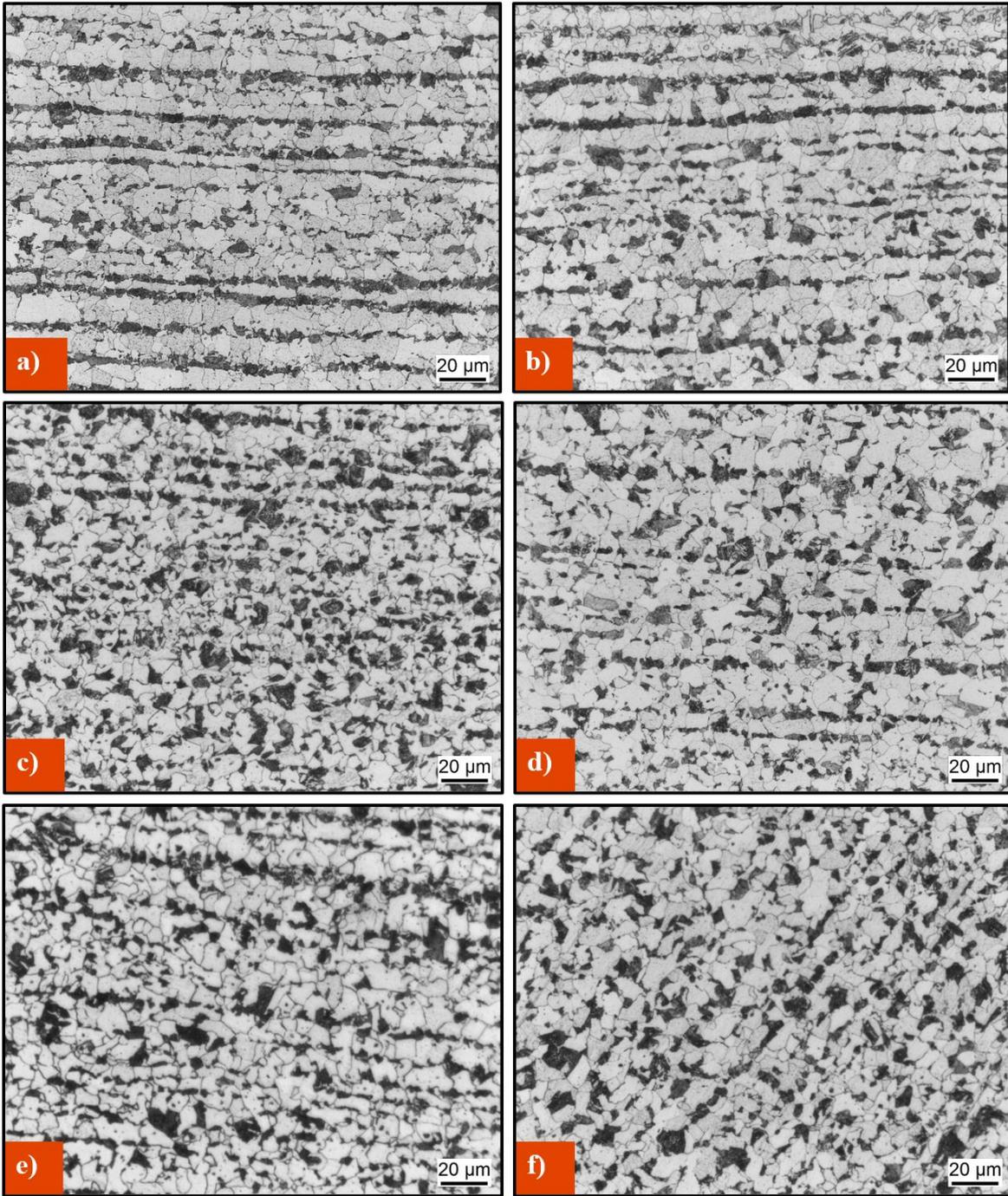


Abbildung 55: Mikroskopische Gefügaufnahmen des P355NL2 a) im unbehandelten Zustand, in b) normalgeglüht in 100 % Erdgas, c) normalgeglüht in 90 % Erdgas und 10 % H₂, d) normalgeglüht in 70 % Erdgas und 30 % H₂, e) normalgeglüht in 30 % Erdgas und 70 % H₂ und f) normalgeglüht in 100 % H₂ (Quelle: TH Köln)

5.5.2 Wasserstoffgehaltsanalyse

Die Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen sind in **Tabelle 25** und **Abbildung 56** zusammengefasst. Pro Behandlungszustand der Proben sind jeweils zwei Analysen erstellt worden, woraus der durchschnittliche Wasserstoffgehalt bestimmt wurde. In **Abbildung 56** lässt sich gut erkennen, dass der größte Wasserstoffeintrag bei einer Brenngaszusammensetzung von 10 Vol.-% H₂ und 30 Vol.-% H₂ stattgefunden hat. Im Vergleich zur unbehandelten Referenz bzw. der Wärmebehandlung bei 100 % Erdgas hat sich der Wasserstoffgehalt verdoppelt. Auffallend ist, dass sich der Wasserstoffgehalt bei 100 % H₂ im Vergleich zu den Referenzen kaum geändert hat.

Tabelle 23: Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen des P355NL2

Brenngaszusammensetzung-P355NL2	Messung 1 [ppm]	Messung 2 [ppm]	Ø H-Gehalt [ppm]
Unbehandelte Referenz	2,92	3,57	3,24
100 % Erdgas	4,57	2,76	3,66
10 % H ₂ (+ 90 % Erdgas)	5,88	6,42	6,15
30 % H ₂ (+ 70 % Erdgas)	8,53	5,89	7,21
70 % H ₂ (+ 30 % Erdgas)	5,89	3,24	4,54
100 % H ₂	2,83	4,40	3,62

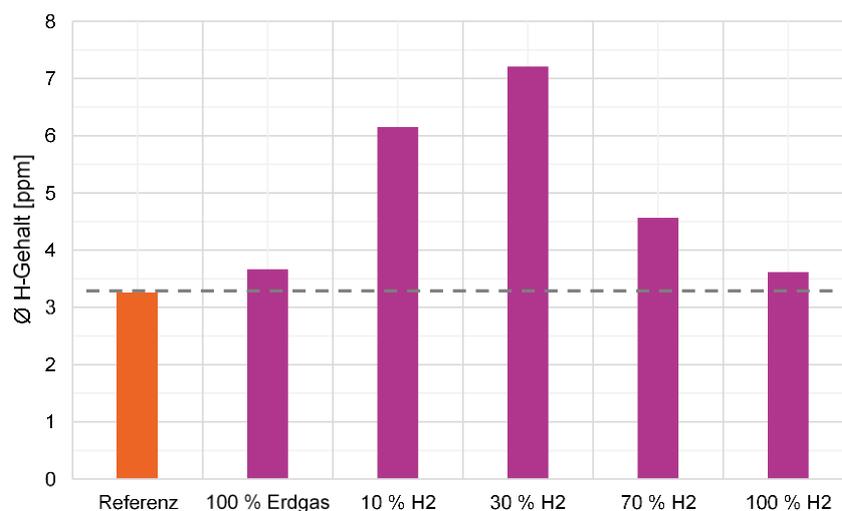


Abbildung 56: Graphische Darstellung des durchschnittlichen Wasserstoffgehaltes des P355NL2 (Quelle: TH Köln)

5.5.3 Auswertung des Zugversuchs

In **Abbildung 57** und **Abbildung 58** sind die Mittelwerte und Streubänder der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung vor (Ref) und nach der Wärmebehandlung unter Verwendung wasserstoffhaltiger Brenngase dargestellt. Der Vergleich der unbehandelten Referenz mit der Wärmebehandlung bei 100 % Erdgas zeigt, dass es zu keinen nennenswerten Unterschieden nach der Vergleichs-Wärmebehandlung bei 100 % Erdgas gekommen ist. Die Abweichung der Brucheinschnürung um ca. 3,5 % im Vergleich zu der Referenz lässt sich auf die große Streuung der Werte bei 100 % Erdgas zurückführen. Generell ist ein Abfall von 3 % bei der Bruchdehnung als nicht signifikant anzusehen und kann vernachlässigt werden. Ähnlich verhält es sich mit den Ergebnissen bei den unterschiedlichen Wasserstoffzumischungen. Auch hier ist

kein signifikanter Abfall der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung infolge einer möglichen Wasserstoffversprödungen des Metallgitters festzustellen.

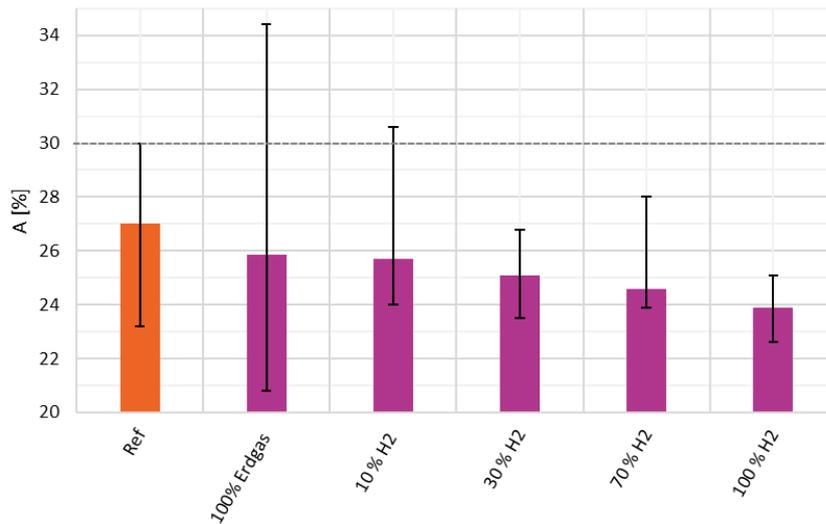


Abbildung 57: Mittelwerte und Streubänder der Bruchdehnung vor und nach der Wärmebehandlung des P3355NL2 unter Verwendung wasserstoffhaltiger Brenngase (Quelle: TH Köln)

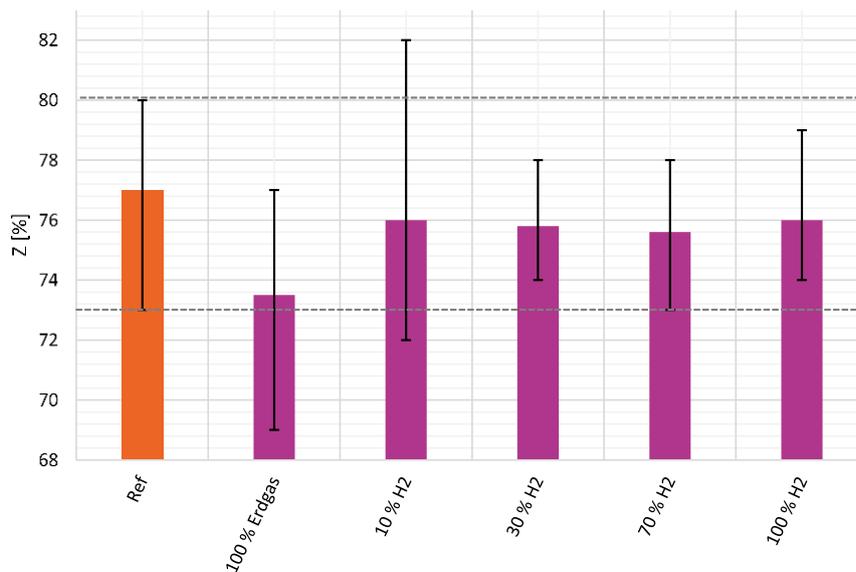


Abbildung 58: Mittelwerte und Streubänder der Brucheinschnürung vor und nach der Wärmebehandlung des P3355NL2 unter Verwendung wasserstoffhaltiger Brenngase (Quelle: TH Köln)

5.6 Ergebnisdiskussion der Wärmebehandlung

Das Normalglühen des Druckbehälterstahls führte bei keiner Brenngaszusammensetzung zu einem signifikanten Abfall der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung. Auf Grund dessen liegt es nahe, dass eine Wärmebehandlung auch bei Feuerung wasserstoffreicher Brenngase zu keinen wasserstoffinduzierten Korrosionsschäden führt. Dies lässt sich mit der hohen Temperatur von ca. 920 °C beim Normalglühen erklären. Neben dem Normalglühen gibt es viele weitere Wärmebehandlungsverfahren, die bei metallischen Werkstoffen unterschiedliche Zwecke erfüllen sollen. An dieser Stelle ist das sogenannte Wasserstoffarmglühen zu nennen. Wie der Name schon sagt, dient es der Reduzierung des im Metallgitter vor-

handen Wasserstoffs. Dieses Wärmebehandlungsverfahren wird, abhängig vom Werkstoff, bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C und einer Haltezeit von mehreren Stunden durchgeführt [59]. Da bei höheren Temperaturen die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes steigt, wird dieser dazu angeregt aus dem Werkstoff zu diffundieren. Die Gefahr von wasserstoffinduzierten Korrosionsschäden kann so verhindert werden. In **Abbildung 59** ist die Diffusionsgeschwindigkeit in ferritischen und austenitischen Stählen in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Je höher die Temperatur, desto größer ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes im Metallgitter zu diffundieren. Der größte Diffusionskoeffizient bei ferritischen Stählen liegt bei einer Temperatur von ca. 900 °C. Das Normalglühen des P355NL2 wurde bei einer Temperatur von 920 °C durchgeführt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass durch die hohen Temperaturen eingetragener Wasserstoff wieder aus dem Metallgitter diffundiert ist.

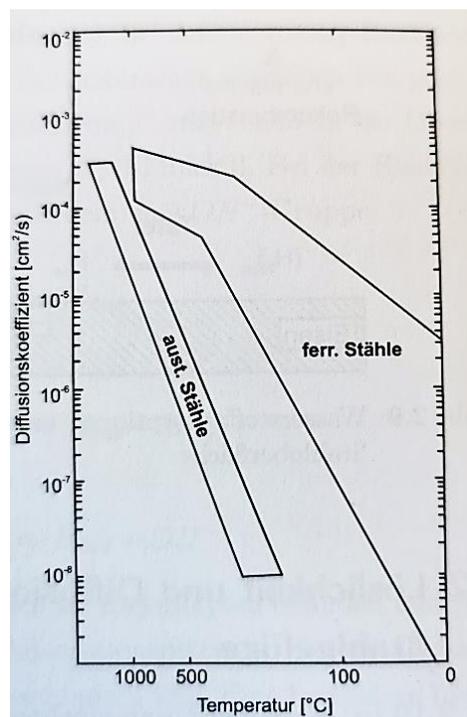


Abbildung 59: Wasserstoffdiffusionsgeschwindigkeit in ferritischen und austenitischen Stählen in Abhängigkeit der Temperatur [50]

Anhand dieser Überlegungen und den Ergebnissen des Zugversuches des P355NL2 führen Wärmebehandlungen bei Feuerung wasserstoffreicher Brenngase nicht zwingend zu schwerwiegenden wasserstoffinduzierten Korrosionsschäden. Diese Annahme sollte jedoch nicht für alle metallischen Werkstoffe gleichermaßen getroffen werden. Die Ergebnisse der elektrolytischen Beladung des S960QL haben gezeigt, dass je nach Mikrostruktur des Werkstoffs schon sehr geringe Mengen Wasserstoff genügen, um zu einem signifikanten Abfall der Dehnungskennwerte zu führen. Auf Grund dessen ist je nach Werkstoffart abzuwägen, welche Mengen an Wasserstoff schon zu Werkstoffschäden führen können.

5.7 Ergebnisse Umschmelzversuche von Aluminium

Nachfolgend werden die Ergebnisse der werkstoffwissenschaftlichen Untersuchungen der Umschmelzversuche des Aluminiumwerkstoffes AlSi7Cu0,5Mg ausführlich dargestellt.

Insgesamt wurden je Wasserstoffzumischung vier Rundzugproben hergestellt. Die Gesamtzahl der abgegossenen Zugproben betrug 20 Stück. In **Abbildung 60** ist exemplarisch die geöffnete Kokille mit komplett

abgegossener Form aus dem Aluminiumwerkstoff dargestellt. Wie zu erkennen, ist im Bereich der Rundzugproben kein Anzeichen von auslaufender Schmelze während des Abgussvorganges zu erkennen. Dies lässt auf eine hohe Güte der gegossenen Zugproben schließen. Auch nach mehrmaligem Abgießen sowie Herauslösen der Form aus der Kokille, kam es zu keinem weiteren ungewollten Austritt der Schmelze.

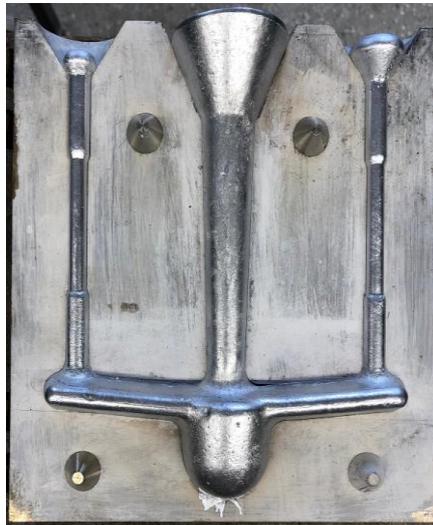


Abbildung 60: Exemplarisches Beispiel einer abgegossenen Form aus AlSi7Cu0,5Mg (Quelle: GWI)

5.7.1 Metallographische Untersuchungen

Nach dem Heraustrennen der Zugproben aus den abgegossenen Formen wurde zunächst eine Sichtprüfung der Probenoberfläche durchgeführt, um mögliche Unregelmäßigkeiten, die beim Zugversuch zu Sollbruchstellen führen könnten, zu ermitteln. **Abbildung 61** zeigt exemplarisch eine Makroaufnahme einer abgegossenen Rundzugprobe. Es lassen sich keine Unregelmäßigkeiten an der Probenoberfläche feststellen. Bei allen anderen abgegossenen Rundzugproben aus Aluminium ließen sich ebenfalls keine Unregelmäßigkeiten oder Schäden feststellen.

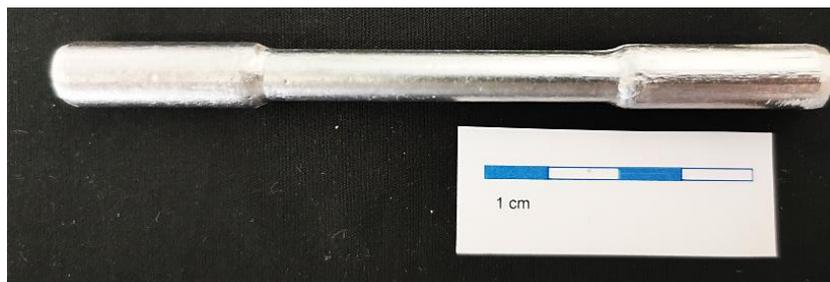


Abbildung 61: Makroaufnahme einer abgegossenen Rundzugprobe aus AlSiCu0,5Mg bei 100 % H₂ (Quelle: TH Köln)

Beim erneuten Aufschmelzen und Abgießen von Metallen kann es durch Schwankungen in der Abkühlgeschwindigkeit zu Gefügeänderungen kommen. In **Abbildung 62** und **Abbildung 63** sind die mikroskopischen Gefügaufnahmen des AlSi7Cu0,5Mg vor und nach erneutem Aufschmelzen und Abgießen dargestellt. Der Ausgangszustand des Aluminiumgefüges zeigt eingerundete α -Dendriten (weiße Bereiche), welche von Eutektikum (schwarze Bereiche) umgeben sind [85]. Im Vergleich dazu erscheint das Gefüge nach erneutem Abguss zwar feiner, aber auch nadeliger. Dies lässt sich auf die höhere Abkühlgeschwindigkeit, welche durch die Stahlkokille beeinflusst wird, zurückführen. Da Stahl im Vergleich zu Formsand, wie er beim Sandguss zur Anwendung kommt, eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt, kommt es zur

schnelleren Abkühlung der abgegossenen Form, was wiederum zu einem feineren Gussgefüge führt [85]. Die Änderung des Gefüges durch die Umschmelzversuche spielt für die weitere Auswertung der Ergebnisse des Zugversuches jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da alle erneut abgegossenen Proben die gleiche Gefügeausbildung aufweisen und der Fokus nicht auf dem Vergleich mit unbehandelten Referenzproben liegt.

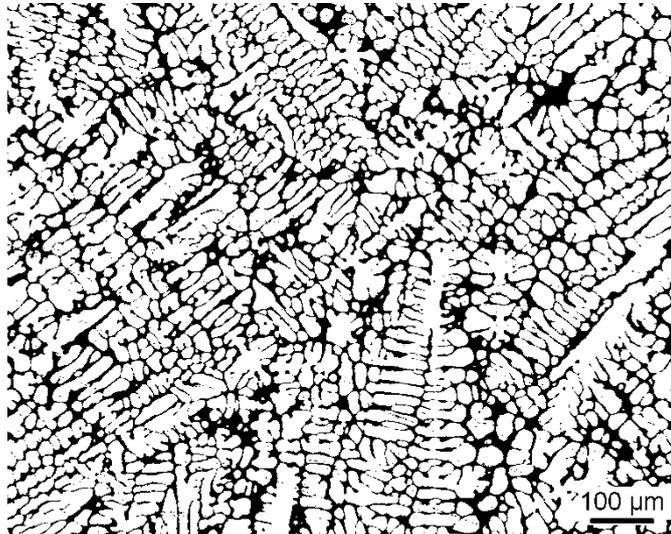


Abbildung 62: Metallographische Gefügaufnahme des AlSi7Cu0,5Mg im Ausgangszustand vor erneutem Abguss (Quelle: TH Köln)



Abbildung 63: Metallographische Gefügaufnahme des AlSi7Cu0,5Mg nach erneutem Aufschmelzen in 100 % H₂ (Quelle: TH Köln)

5.7.2 Wasserstoffgehaltsanalysen

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Unterdruck-Dichte und des Dichte-Index sowie der Trägerheißgasextraktion dargestellt.

Die Ermittlung der Unterdruck-Dichte und des Dichte-Index erfolgte bei den unterschiedlichen Brenngaszusammensetzungen direkt im Anschluss des Abgießens der Rundzugproben. Die Auswertung der abgegossenen Aluminiumproben unter Atmosphärendruck und bei einem Unterdruck von 60 mbar sind **Abbildung 64** und **Tabelle 26** zu entnehmen. Da der Zusammenhang zwischen molekularem Wasserstoffgehalt

und Dichte-Index auf experimentellen Daten beruht, gibt es nicht für jeden Aluminiumwerkstoff eine passende Grafik. Auf Grund dessen erfolgt die Bestimmung des Wasserstoffgehalts in Abhängigkeit des Dichte-Index mit Hilfe der in **Abbildung 24** dargestellten Grafik für den Werkstoff AlSi9Mg. Da diese Methode im Allgemeinen eine große Streuung aufweist, kann der Unterschied zu dem untersuchten Werkstoff AlSi7Cu0,5Mg vernachlässigt werden.

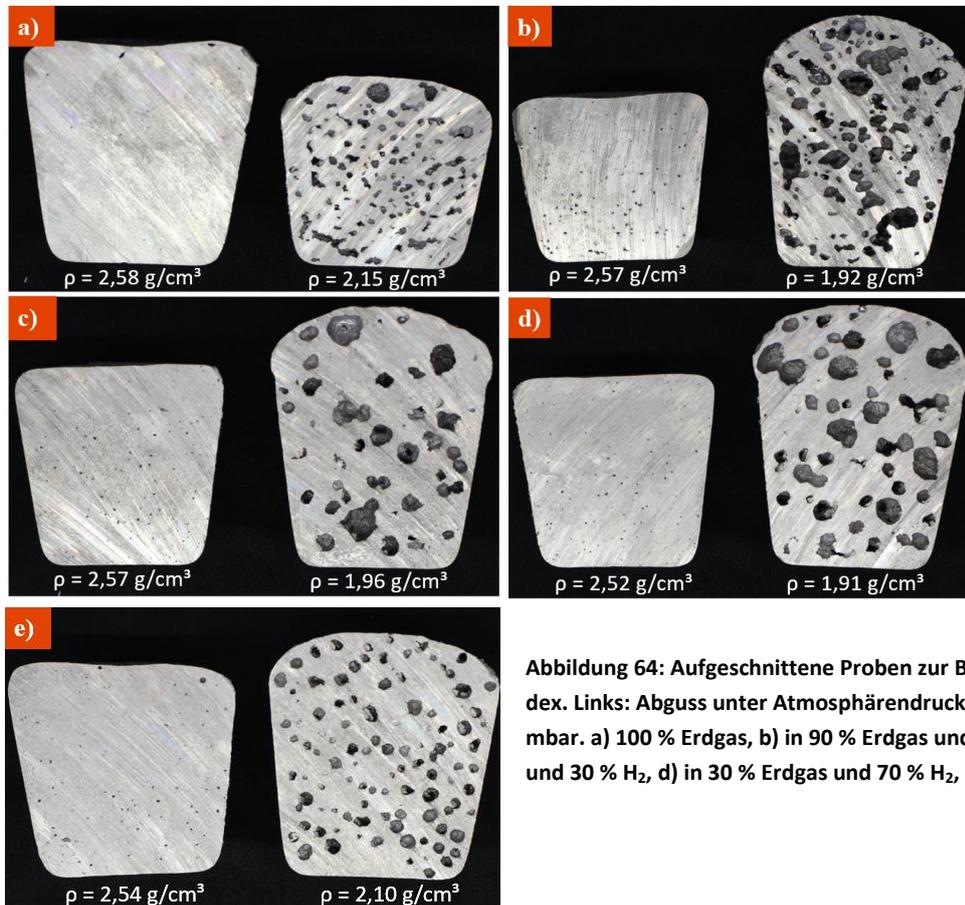


Abbildung 64: Aufgeschnittene Proben zur Bestimmung des Dichte-Index. Links: Abguss unter Atmosphärendruck; Rechts: Abguss bei 60 mbar. a) 100 % Erdgas, b) in 90 % Erdgas und 10 % H₂, c) in 70 % Erdgas und 30 % H₂, d) in 30 % Erdgas und 70 % H₂, e) 100 % H₂ (Quelle: TH Köln)

Tabelle 26: Ermittelter molekularer Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit des Dichte-Index

Brenngaszusammensetzung jeweils in Vol.-% AlSi7Cu0,5Mg	H ₂ /Erdgas	Dichte-Index	Abgelesener Wasserstoffgehalt (min.- max.) cm ³ /100 g Al
100 % Erdgas		16,63	0,22 – 0,36
10/90		25,23	0,31 – 0,45
30/70		23,85	0,29 – 0,43
70/30		24,29	0,30 – 0,44
100 % H ₂		17,21	0,24 – 0,38

Anhand der in **Abbildung 64** dargestellten aufgeschnittenen Probenpaare ist die hohe Porosität der unter 60 mbar Unterdruck erstarrten Proben gut zu erkennen. Je größer die Porosität, desto geringer ist die Dichte (ρ) der jeweiligen Probe. Der berechnete Dichte-Index und der abgelesene Wasserstoffgehalt in cm³/100 g Al sind **Tabelle 26** zu entnehmen. Der größte Wasserstoffeintrag lässt sich bei Wasserstoffmischung von 10 - 70 Vol.-% H₂ feststellen. Hier beträgt der Wasserstoffgehalt zwischen 0,3 und 0,44

cm³/100 g Al. Generell gelten alle Wasserstoffgehalte von $\geq 0,1$ cm³/100 g Al als kritisch und weisen auf eine geringe Schmelzqualitäten hin [86].

Die Ergebnisse der Trägerheißgasextraktion zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts sind in **Tabelle 27** und **Abbildung 65** dargestellt.

Tabelle 27: Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen (Trägerheißgasextraktion) des AlSi7Cu0,5Mg

Brenngaszusammensetzung H ₂ /Erdgas jeweils in Vol.-% AlSi7Cu0,5Mg	Messung 1 [ppm]	Messung 2 [ppm]	Ø H-Gehalt [ppm]
Unbehandelte Referenz	16,2	27,5	21,9
100 % Erdgas	24,2	24,0	24,1
10/90	20,9	17,9	19,4
30/70	16,3	14,7	15,5
70/30	14,6	15,8	15,2
100 % H ₂	22,35	15,2	18,8

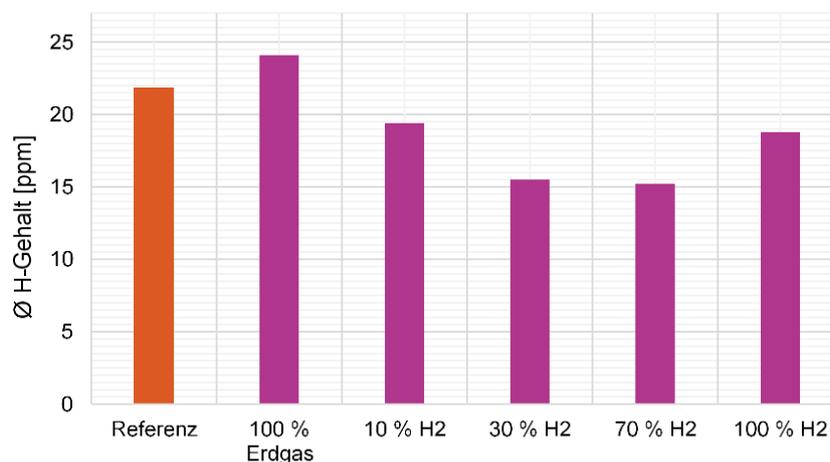


Abbildung 65: Graphische Darstellung des durchschnittlichen Wasserstoffgehaltes des AlSi7Cu0,5Mg (Quelle: TH Köln)

Auffallend ist, dass die unbehandelte Referenz einen sehr hohen Wasserstoffgehalt von durchschnittlich 21,9 ppm aufweist. Im Vergleich mit den Wasserstoffgehalten der Umschmelzversuche ist es demnach zu keinem signifikanten Wasserstoffeintrag gekommen. Die Literaturwerte geben an, dass bei Aluminiumschmelzen der maximale Wasserstoffgehalt nicht höher als 0,1 cm³/100 g ($\approx 0,1$ ppm) sein sollte, um Porenbildung im erstarrten Zustand zu vermeiden [6] [34].

Da schon die Referenzprobe mit einem durchschnittlichen Wasserstoffgehalt von 21,9 ppm diesen Grenzwert weit überschreitet, kann davon ausgegangen werden, dass es während der Probenentnahme oder der Analyse zu Verunreinigungen gekommen ist. Bei der Probenentnahme mit Kühlmittel kann es beispielsweise durch nicht ausreichendes Reinigen zu Kontaminationen an der Probenoberfläche kommen, die beim Aufschmelzen der Probe mitgemessen werden [6]. Auf Grund der großen Abweichung der Referenzprobe wird diese in den weiterführenden Auswertungen nicht länger als Vergleichswert genutzt.

In **Tabelle 28** sind die Ergebnisse beider Analysemethoden gegenübergestellt. Wie zu erkennen, unterscheiden sich diese extrem. Auf Grundlage des maximalen Wasserstoffgehalts in Aluminiumschmelzen

von 0,1 cm³/100 g (\approx 0,1 ppm) erscheinen die Werte der Trägerheißgasextraktion als zu hoch. Vor allem vor dem Hintergrund, dass die Referenzprobe ebenfalls sehr hohe Werte aufwies, sind die Ergebnisse der Trägergasheißextraktion für den Aluminiumwerkstoff nicht belastbar. Die Ergebnisse der Dichte-Index-Bestimmung hingegen ergaben Wasserstoffgehalte, die sich in üblichen Bereichen von nicht entgasten Aluminiumschmelzen bewegen [41] [87]. Da jedoch alle Werte des DI über 0,1 cm³/100 g Al liegen, ist davon auszugehen, dass während des Aufschmelzens oder des Abgießens Wasserstoff messbar eingetragen wurde.

Tabelle 28: Vergleich der Wasserstoffgehaltsanalysen Dichte-Index und Trägerheißgasextraktion

Brenngaszusammensetzung H ₂ /Erdgas jeweils in Vol.-% AlSi7Cu0,5Mg	Wasserstoffgehalt über DI (min.- max.) cm ³ /100 g \approx ppm	Wasserstoffgehalt Trägerheißgasextraktion ppm
100 % Erdgas	0,22 – 0,36	24,1
10/90	0,31 – 0,45	19,4
30/70	0,29 – 0,43	15,5
70/30	0,30 – 0,44	15,2
100 % H ₂	0,24 – 0,38	18,8

5.7.3 Ergebnisdarstellung des Zugversuches

Die Zusammenfassung der durch den Zugversuch an den gegossenen Probenstäben ermittelten mechanischen Kennwerte sind in **Tabelle 29** dargestellt. Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, wie die Qualität der durch Kokillenguss hergestellten Zugproben zu bewerten ist, dienen als Vergleichswerte die nach DIN EN 1706 genormten Mindestwerte für getrennt gegossene Probenstäbe mittels Kokillengusses [62]. Der Vollständigkeit halber werden auch die Ergebnisse der Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und der Zugfestigkeit (R_m) betrachtet.

Tabelle 29: Zusammenfassung der mechanischen Kennwerte (Mittelwerte) des Zugversuches für den Werkstoff AlSi7Cu0,5Mg bei den unterschiedlichen Brenngaszusammensetzungen

Brenngaszusammensetzung H ₂ /Erdgas jeweils in Vol.-% AlSi7Cu0,5Mg	Dehngrenze $R_{p0,2}$ MPa	Zugfestigkeit R_m MPa	Bruchdehnung A %	Brucheinschnürung Z %
Mindestwerte DIN EN 1706 [42]	90	170	1	-
100 % Erdgas	145	198	1,5	4,2
10/90	129	177	1,2	2,0
30/70	135	185	1,3	5,3
70/30	121	183	1,8	5,2
100 % H ₂	125	188	2,2	4,0

Trotz der Gefügeänderung infolge des erneuten Aufschmelzens und Abgießens, erreichen alle Kennwerte die in DIN EN 1706 festgelegten Mindestanforderungen. Da die Werte der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung auch nach DIN EN 1706 sehr gering sind, lässt sich durch den Zugversuch kein direkter Einfluss des eingetragenen Wasserstoffs auf die Dehnungskennwerte feststellen.

Neben den ermittelten mechanischen Kennwerten, kann auch die Sichtprüfung der Bruchfläche Aufschluss über mögliche Unregelmäßigkeiten im Werkstoff infolge von Korrosionsangriffen geben.

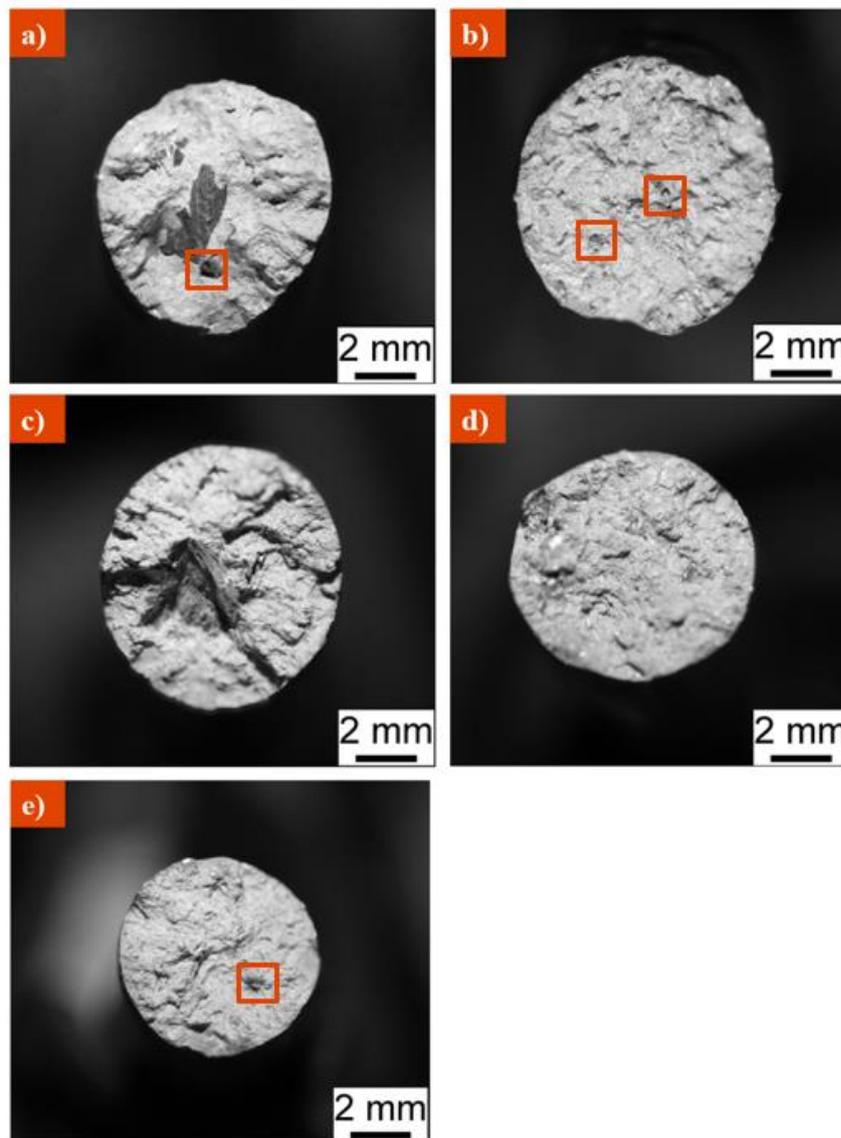


Abbildung 66: Makroskopie der Bruchfläche der Zugproben des ALSi7Cu0,5Mg a) 100 % Erdgas, b) 90 Vol.-% Erdgas und 10 Vol.-% H₂, c) 70 Vol.-% Erdgas und 30 Vol.-% H₂, d) 30 Vol.-% Erdgas und 70 Vol.-% H₂ und e) 100 % H₂ (Quelle: TH Köln)

Abbildung 66 zeigt exemplarisch jeweils ein Bruchbild der Zugproben bei den unterschiedlichen Brenngaszusammensetzungen. In Bild a) und c) lassen sich sehr gut Oxideinschlüsse (Al₂O₃) erkennen. Beim Aufschmelzen bildet sich bei Aluminium häufig eine Oxidhaut auf der Aluminiumschmelze [34], die beim Abgießen in die Kokille gelangen kann. Generell ist die Menge der Oxideinschlüsse zu begrenzen, da sie eine hohe Härte aufweisen und so zur Herabsetzung der Zähigkeitskennwerte führen [34]. Da auch hier die mechanischen Kennwerte keinen starken Abfall aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass die Menge der Oxideinschlüsse gering ist. Bei genauerer Betrachtung der makroskopischen Bruchbilder fallen bei Bild a), b) und e) Unregelmäßigkeiten auf, bei denen es sich um Poren handeln könnte.

5.8 Ergebnisse Umschmelzversuche von Kupfer

Im Vergleich zur Aluminiumschmelze war die Kupferschmelze viskoser, sodass das Abgießen kein Problem darstellte. Da die Verbrennung unterstöchiometrisch erfolgte und so in der Ofenanlage kein unverbrannter Sauerstoff zur Verfügung stand, hat sich während des Aufschmelzens keine nennenswerte Zunderschicht auf der Schmelze gebildet. **Abbildung 67** zeigt das schmelzflüssige Kupfer direkt nach dem Aufschmelzen vor dem Abguss.



Abbildung 67: Schmelzflüssiges Kupfer Cu-DHP direkt nach dem Aufschmelzen (Quelle: TH Köln)

Nach dem Öffnen der Kokille zeigt sich jedoch, dass die Gussform vollständig mit Poren durchzogen war. **Abbildung 68** zeigt die geöffnete Kokille mit der porösen Gussform.

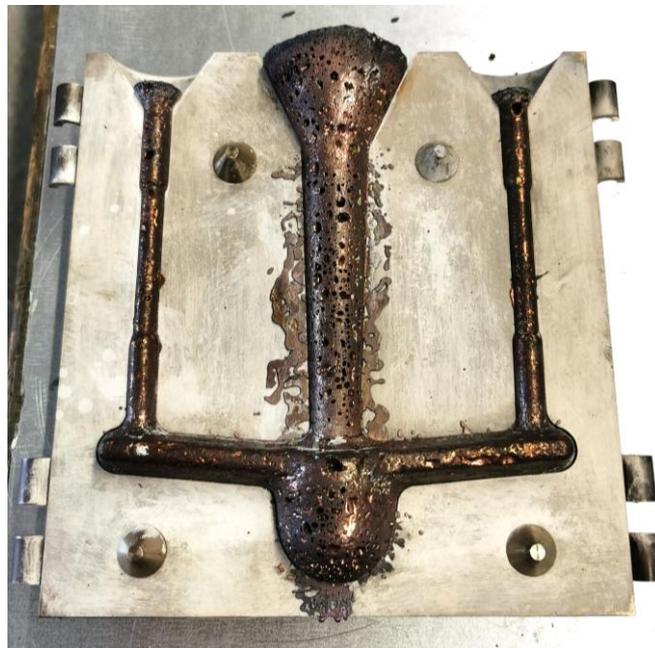


Abbildung 68: Exemplarisches Beispiel einer abgegossenen Form aus Cu-DHP (Quelle: GWI)

Diese Poren sind wahrscheinlich auf Turbulenzen während des Abgießens zurückzuführen. Durch die Stahlkokille erstarrt die Schmelze sehr schnell, sodass Lufteinschlüsse, die durch Turbulenzen beim Abgießen in die Kokille gelangten, keine Möglichkeit hatten aus der Schmelze zu entweichen und so als Pore in der erstarrten Form zurückblieben [44]. Neben den erzeugten Turbulenzen beim Abgießen könnte es auch

infolge des eingebrachten Wasserstoffs und der Bildung von Wasserdampf während des Aufschmelzens zu Porenbildungen gekommen sein.

Da jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, bei welchem Teilprozess (Aufschmelzen oder Abgießen) es zum Eintrag von Gas gekommen ist und auch weitere Versuche möglichst turbulenzarm abzugießen, zu keinen verwendbaren Zugproben führten, wurden die Umschmelzprozesse des Kupferwerkstoffs abgebrochen. Zur Beurteilung, ob es bei dem Kupferwerkstoff Cu-DHP infolge eines Wasserstoffeinflusses zur Wasserstoffkrankheit kommt, werden demnach nur die Ergebnisse der zuvor vorgestellten Ergebnisse der elektrolytischen Wasserstoffbeladung herangezogen.

5.9 Ergebnisse der Umschmelzversuche von Messing

In diesem Kapitel werden die Beobachtungen und Ergebnisse des Umschmelzens des Messingwerkstoffs CuZn39Pb3 vorgestellt.

Nach dem einstündigen Aufschmelzen des Messings bildete sich eine gelbe Schicht auf der Schmelze (vgl. **Abbildung 69**). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Zinkausdampfungen infolge zu hoher Schmelztemperaturen [44]. Wie zuvor beschrieben, lag die Schmelztemperatur des Messings bei 890 °C. Durch Schwankungen der Ofenraumtemperatur und einer zu langen Haltezeit der Gießtemperatur, kann es zu Ausdampfungen des Zinks gekommen sein. Um sicherzustellen, dass es durch mögliche Zinkausdampfungen zu keiner erheblichen Reduzierung des Zinkgehalts der Legierung gekommen ist, wurde dies mittels Funkenspektroskopie überprüft. Es hat sich gezeigt, dass der Zinkgehalt im Vergleich zu einer unbehandelten Referenzprobe keine Änderungen aufweist.



Abbildung 69: Zinkausdampfungen infolge des Umschmelzens von CuZn39Pb3 (Quelle: TH Köln)

Um zu vermeiden, dass während des Abgießens in die Kokille Teile der Zinkausdampfung in die Form gelangen, wurde diese zuvor bestmöglich abgekrätzt. **Abbildung 70** zeigt ein exemplarisches Beispiel einer abgegossenen Form. Da die Messingschmelze im Vergleich zu der Aluminiumschmelze viskoser war, kam es am Speiser vereinzelt zum Austritt von Schmelze. An

den Zugproben kam es zu keinem unerwünschten Austritt von Schmelze, sodass die Proben wie geplant ohne nachträgliche Bearbeitung geprüft werden konnten.

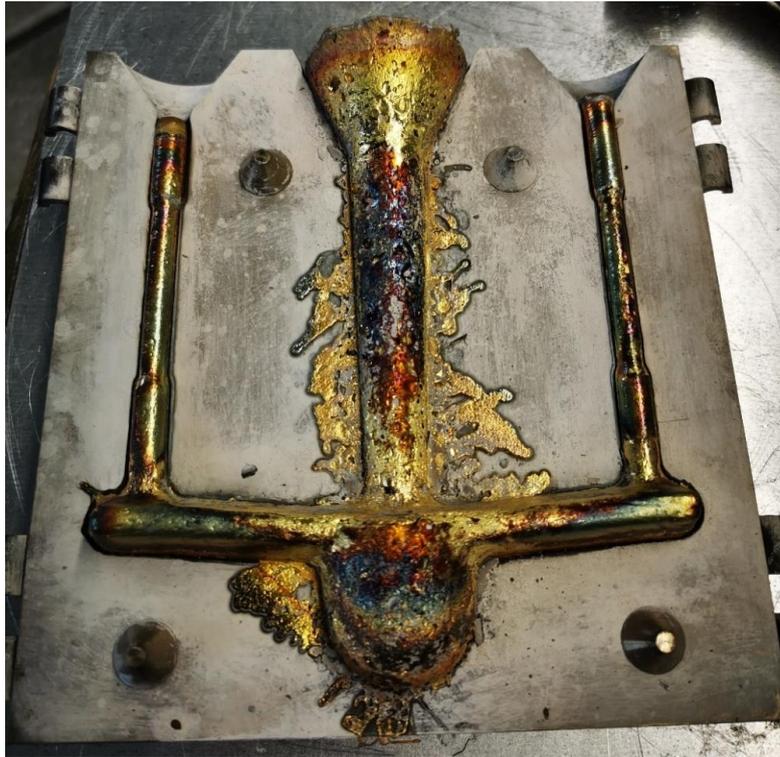


Abbildung 70: Exemplarisches Beispiel einer abgossenen Form aus CuZn39Pb3 (Quelle: TH Köln)

5.9.1 Metallographische Untersuchungen

Bei der Sichtprüfung der Rundzugproben des CuZn39Pb3 fielen bei allen Proben Unregelmäßigkeiten der Oberfläche auf. In **Abbildung 71** sind exemplarisch zwei Zugproben mit oberflächlichen Unregelmäßigkeiten dargestellt. Der Großteil der abgossenen Rundzugproben weist eine schuppige Oberflächenstruktur auf (vgl. **Bild a**). Äußerlich lassen sich jedoch keine weiteren Unregelmäßigkeiten wie z. B. Poren o. ä. erkennen, sodass an diesen Proben eine Zugprüfung durchgeführt werden konnte. Zum Teil waren jedoch auch einige Proben mit Poren durchzogen, wie in **Bild b**) zeigt. An diesen mit Poren durchzogenen Zugproben konnte keine Zugprüfung stattfinden, da die ermittelten Kennwerte viel geringer ausfallen würden als die der nicht mit Poren durchzogenen Proben, sodass die Vergleichbarkeit nicht mehr gewährleistet wäre. Abgüsse, die wie **Bild b**) viele Poren aufwiesen, wurden wiederholt.

Generell lassen sich die genannten Unregelmäßigkeiten der Rundzugproben auf eine zu schnelle Abkühlung der Schmelze auf Grund einer zu kalten Kokille (schuppige Oberfläche) bzw. auf ungleichmäßiges Abgießen zurückführen (Porenbildung). Ein direkter Zusammenhang zwischen Porenbildung und Wasserstoffgehalt des Brenngases ließ sich nicht feststellen, da zum Teil auch Proben bei Verwendung von Erdgas ohne Wasserstoffzumischung Poren aufwiesen.

Der Vergleich des Gefüges vor und nach erneutem Aufschmelzen und Abgießen zeigt, wie auch schon bei dem Aluminiumwerkstoff, eine Veränderung. **Abbildung 72** zeigt das Gefüge des Messings im Ausgangszustand. Die Alpha-Phase erscheint hell, wohingegen die Beta-Phase dunkler erscheint. **Abbildung 73** zeigt das Gefüge nach erneutem Aufschmelzen und Abgießen. Auch hier zeigt sich eine Art Gussgefüge, welches aus nadeligen Alpha- und Beta-Phasen besteht.



Abbildung 71: Makroskopische Aufnahme einer abgebrochenen Rundzugprobe aus CuZn39Pb3 bei a) 100 % Erdgas und b) 30 Vol.-% Erdgas und 70 Vol.-% H₂ (Quelle: TH Köln)

Diese Gefügeänderung lässt sich erneut auf eine zu hohe Abkühlgeschwindigkeit zurückführen, die dazu führt, dass das Gitter in einer Zwangsstruktur gelöst bleibt. Auch bei diesem Werkstoff spielt die Gefügeänderung eine untergeordnete Rolle, da alle abgebrochenen Rundzugproben ein ähnliches Gefüge haben und auf einen Vergleich mit einer unbehandelten Referenz verzichtet wird.

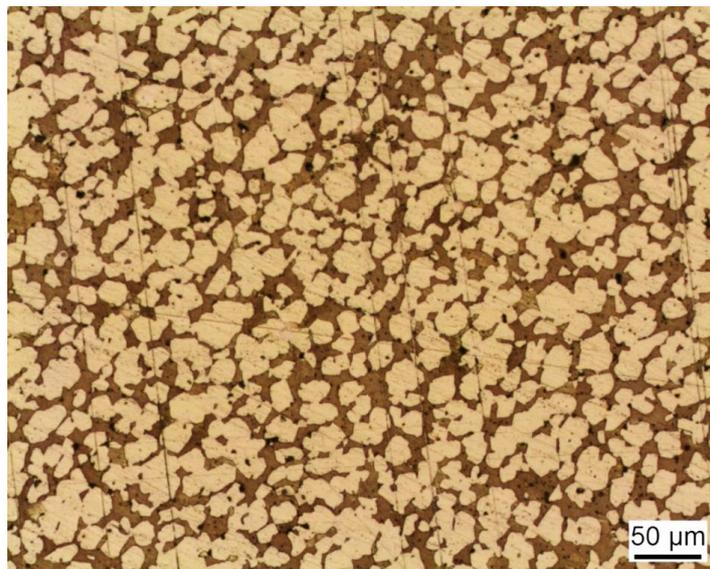


Abbildung 72: Metallographische Gefügeaufnahme des CuZn39Pb3 im Ausgangszustand vor erneutem Abguss (Quelle: TH Köln)

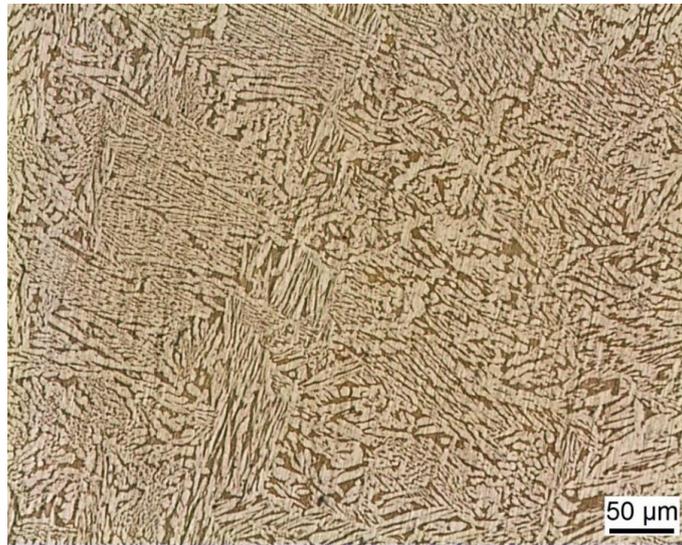


Abbildung 73: Metallographische Gefügeaufnahme des CuZn39Pb3 nach erneutem Abguss bei 100 % H₂ (Quelle: TH Köln)

5.9.2 Wasserstoffgehaltsanalyse

Die Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalyse mittels Trägergasheißextraktion sind in **Tabelle 30** und **Abbildung 74** zusammengefasst. Auffallend ist der hohe Wert der zweiten Messung der unbehandelten Referenz. Im Vergleich zu allen anderen Werten ist dieser sehr hoch, sodass dieser Wert als Ausreißer angesehen und nur die erste Messung für weitere Vergleiche genutzt wird (*unbehandelte Referenz-bereinigt*).

Tabelle 30: Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen des CuZn39Pb3

Brenngaszusammensetzung CuZn39Pb3 H ₂ /Erdgas jeweils in Vol.-%	Messung 1 [ppm]	Messung 2 [ppm]	Ø H-Gehalt [ppm]
<i>Unbehandelte Referenz</i>	3,3	12,1	7,7
Unbehandelte Referenz - bereinigt	3,3	-	3,3
100 % Erdgas	5,4	5,9	5,7
10/90	5,9	3,5	4,7
30/70	5,8	4,5	5,2
70/30	6,5	3,8	5,1
100 % H₂	6,8	7,1	6,9

Die Analysen lassen darauf schließen, dass es durch die wasserstoffreiche Brenngaszusammensetzung im Vergleich zu der bereinigten Referenz zu einem erhöhten Wasserstoffeintrag gekommen ist. Der erhöhte Wasserstoffgehalt von 5,7 ppm bei einer Brenngaszusammensetzung von 100 % Erdgas lässt sich womöglich auf den Feuchtegehalt der Ofenatmosphäre zurückführen.

Des Weiteren ist zu beachten, dass sich unabhängig von der Brenngaszusammensetzung bei jeder Schmelzcharge eine Art Schicht durch die zuvor erwähnte Zinkausdampfung auf der Schmelze gebildet hat. Im Regelfall verhindern solche Schichten den Absorptionsvorgang des atomaren Wasserstoffs, da keine frische Metalloberfläche zur Verfügung steht. Auf Basis dieser Überlegung hätte es zu keinem nennenswerten Wasserstoffeintrag kommen dürfen. Auf Grund dessen sollten sich weitere Umschmelzversuche anschließen, wo Zinkausdampfungen vermieden werden.

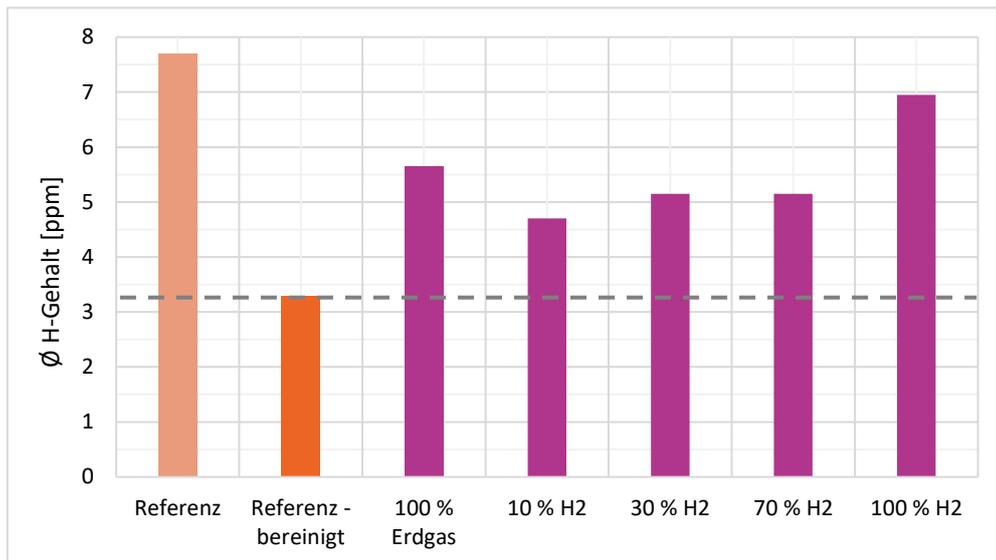


Abbildung 74: Graphische Darstellung des durchschnittlichen Wasserstoffgehaltes des CuZn39Pb3 (Quelle: TH Köln)

5.9.3 Ergebnisdarstellung des Zugversuches

In **Abbildung 75** und **Abbildung 76** sind die Einzelergebnisse der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung aller abgegriffenen Zugproben aus CuZn39Pb3 dargestellt.

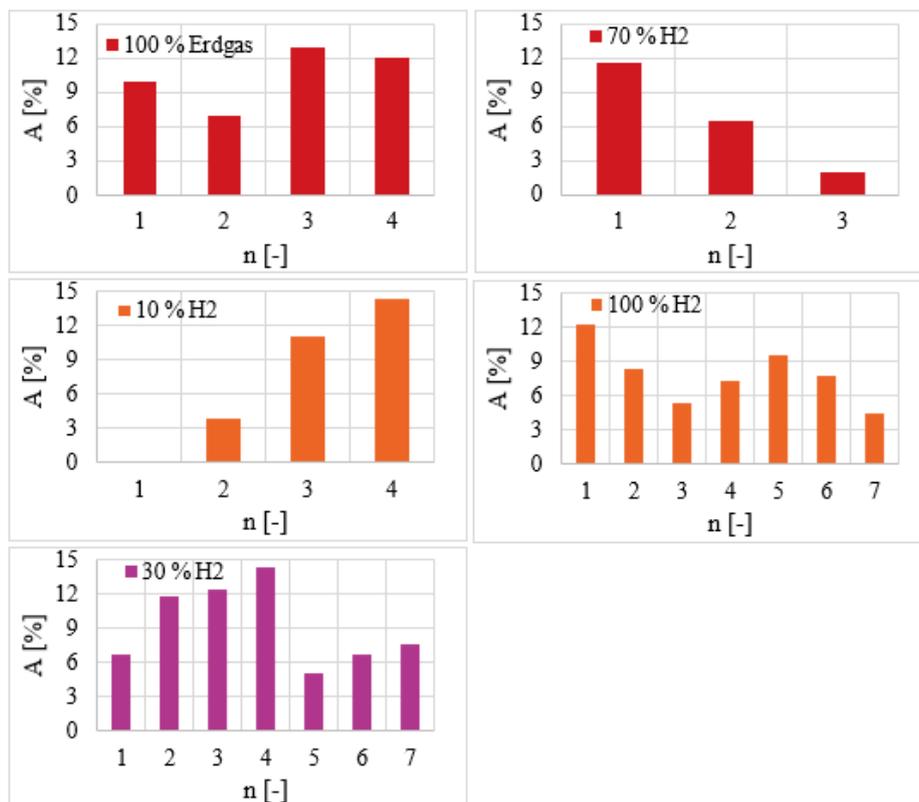


Abbildung 75: Einzelergebnisse der Bruchdehnung der abgegriffenen Zugproben aus CuZn39Pb3 (Quelle: TH Köln)

An dieser Stelle wurde bewusst darauf verzichtet, Diagramme mit Mittelwerten darzustellen, da die Schwankungen bei beiden Kennwerten sehr groß sind und eine Mittelwertbildung kein belastbares Ergeb-

nis ergibt. Da vor der Durchführung der Zugprüfungen einige Zugproben auf Grund starker äußerlich erkennbarer Porenbildung aussortiert wurden, unterscheidet sich die Anzahl der geprüften Proben je Brenngaszusammensetzung.

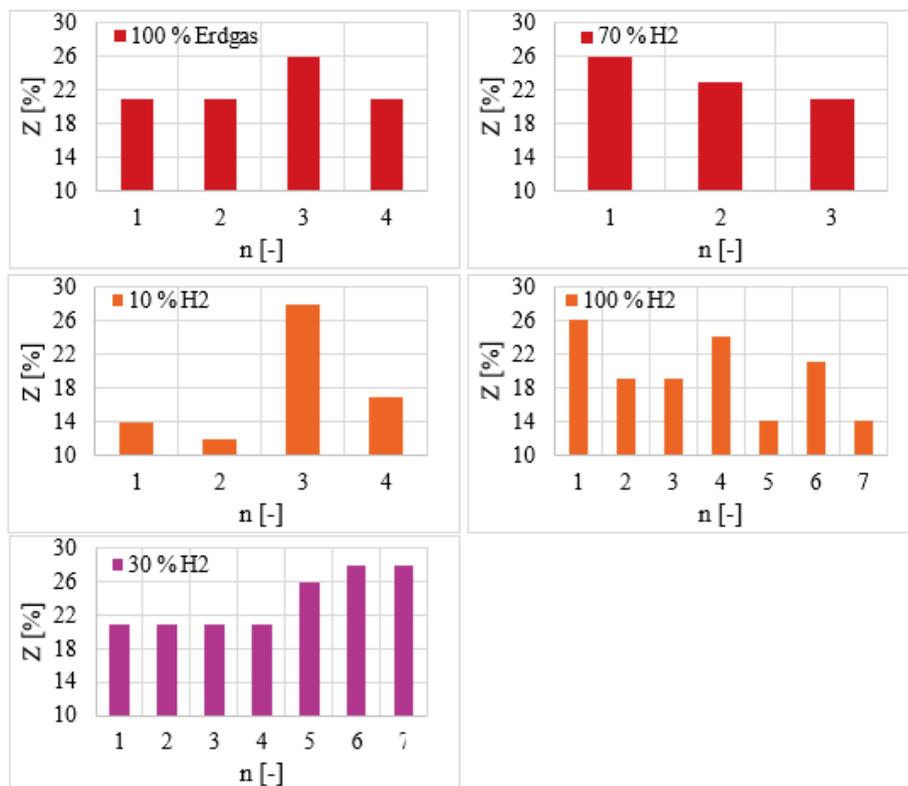


Abbildung 76: Einzelergebnisse der Brucheinschnürung der abgegossenen Zugproben aus CuZn39Pb3 (Quelle: TH Köln)

Wie schon zuvor erwähnt, weist die Oberfläche der abgegossenen Zugproben Unregelmäßigkeiten auf. Die Begutachtung der Bruchfläche nach dem Zugversuch weist ebenfalls bei allen Proben fehlerhafte Stellen auf. **Abbildung 77** bis **Abbildung 79** zeigen exemplarisch ausgewählte Fehlstellen in den Bruchflächen. Diese werden nachfolgend bezüglich ihrer Bruchmorphologie betrachtet und erläutert. Die Zahl in der Beschriftung der Bruchbilder gibt an, um welche Probe es sich handelt, sodass eine Zuordnung zu den Ergebnissen der Zugprüfung möglich ist.

Da auch die Bruchflächen der Proben, welche bei 100 % Erdgas aufgeschmolzen wurden, deutliche Anzeichen von Poren aufweisen, lässt sich auf den ersten Blick kein Zusammenhang zwischen Porenbildung und Wasserstoffzusammensetzungen erkennen. In **Abbildung 77** lassen sich in Bild 100 % Erdgas-3 und 10 Vol.-% H₂-2 gut die Bruchlinien und der Bruchausgang erkennen. Der Bruch startet an der schwächsten Stelle des Materials. In diesem Fall an den Poren am Rand der Rundzugproben. Bei Bild 10 Vol.-% H₂-1 erkennt man deutlich, dass die Probe hohl ist, was auf die Einbringung von Gas hinweist, welches auf Grund einer zu schnellen Erstarrung nicht mehr entweichen konnte. Bild 100 % Erdgas-1 weist ebenfalls eine Pore auf. Bei Bild 30 Vol.-% H₂-1 der **Abbildung 78** sieht man ähnlich wie bei den vorherigen Bildern den Verlauf der Bruchlinien ausgehend von der Pore am rechten Rand der Probe. Zudem lässt sich im Vergleich zu dem Bild 30 Vol.-% H₂-3 eine sehr poröse Bruchfläche erkennen. Die Probe 30 Vol.-% H₂-3 weist jedoch auch zwei kleine Poren auf, welche im Vergleich zum linken Bild viel kleiner ausfallen.

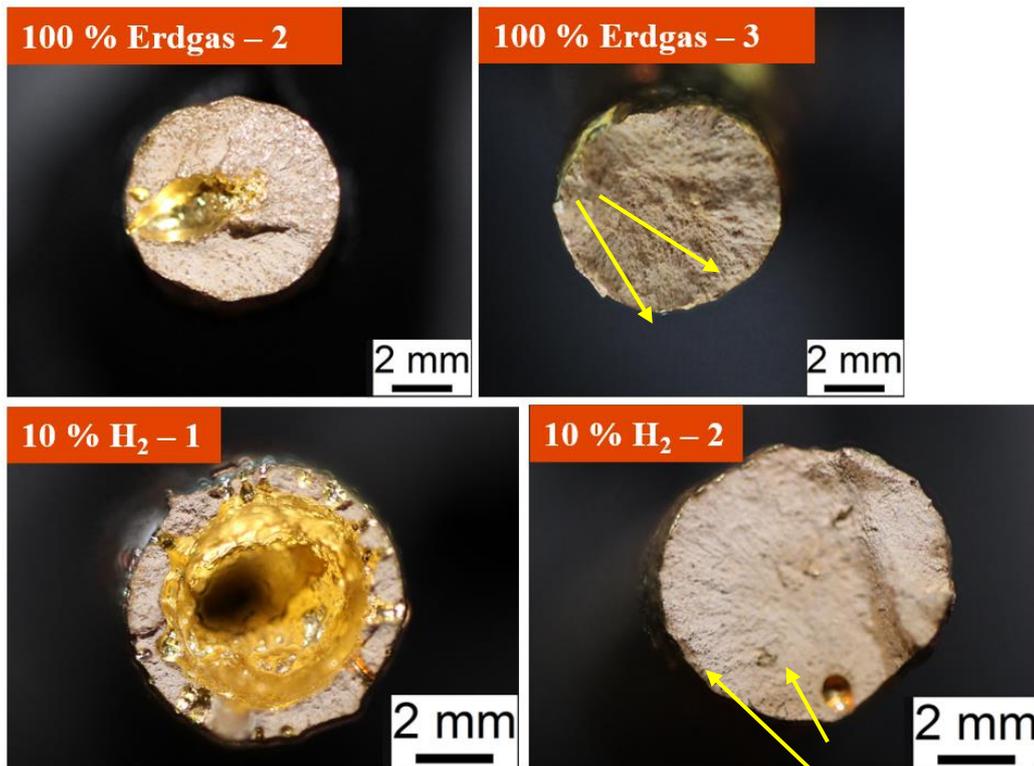


Abbildung 77: Makroskopie der Bruchflächen der Zugproben des CuZn39Pb3 bei 100 % Erdgas und 90 Vol.-% Erdgas/ 10 Vol.-% H₂ (Quelle: TH Köln)

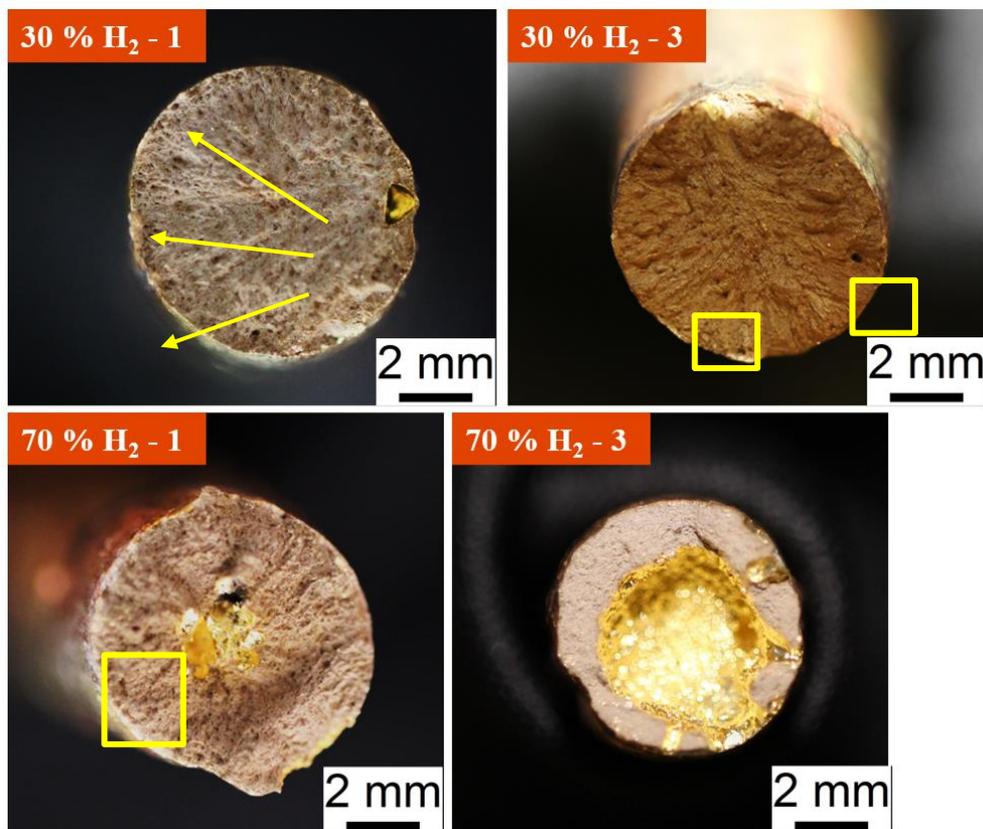


Abbildung 78: Makroskopie der Bruchflächen der Zugproben des CuZn39Pb3 bei 30 Vol.-% H₂ und 70 Vol.-% Erdgas sowie 70 Vol.-% H₂ und 30 Vol.-% Erdgas (Quelle: TH Köln)

Obwohl die Parameter beim Aufschmelzen und Abgießen keine Variation aufwiesen, zeigen die Bruchbilder der Proben bei einer Wasserstoffzumischung von 30 Vol.-% H₂ deutliche Unterschiede. Bei Probe 70 Vol.-% H₂-1 erkennt man einen dunklen Fleck. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Anteile der Zinkausdampfungsschicht, welche beim Abguss in die Form gelangt ist. Auch hier lassen sich wieder Bruchlinien ausgehend von dem Einschluss erkennen. Das Bruchbild von Probe 70 Vol.-% H₂-3 weist erneut eine fast vier Millimeter große Pore auf.

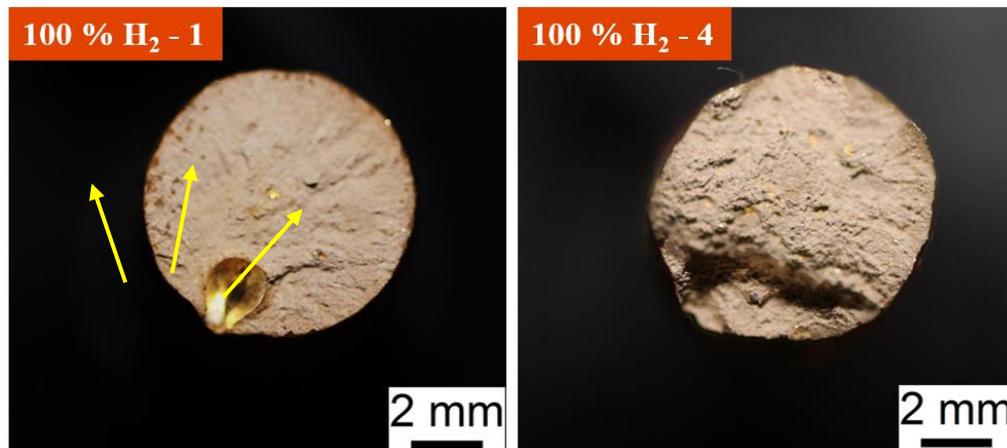


Abbildung 79: Makroskopie der Bruchflächen der Zugproben des CuZn39Pb3 bei 100 % H₂ (Quelle: TH Köln)

Abbildung 79 zeigt abschließend zwei Bruchbilder der Zugproben, welche bei einer Brenngaszusammensetzung von 100 % H₂ aufgeschmolzen wurden. Bei Bild 100 % H₂-1 erkennt man am unteren Rand erneut eine Pore, von der sich die Bruchlinien ausbreiten. Bild 100 % H₂-4 hingegen weist auf den ersten Blick keine Unregelmäßigkeiten auf. Das Bruchaussehen ist matt, was auf einen duktilen Bruch schließen lässt. Da die Ergebnisse der Zugprüfungen sehr starke Schwankungen aufweisen und auch die Begutachtung der Bruchflächen bei allen Brenngaszusammensetzungen Poren oder Einschlüsse aufwiesen, lässt sich keine allgemeingültige Aussage über den Einfluss des Wasserstoffs auf die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung treffen. Wegen der geringen Güte der gegossenen Messingproben sind die dargestellten Ergebnisse der Bruchdehnung und Brucheinschnürung nicht belastbar. Abschließend lässt sich nicht feststellen, ob es durch den Einfluss der Feuerung wasserstoffhaltiger Gasgemische oder durch Unregelmäßigkeiten beim Abgießen zu den aufgezeigten Fehlstellen der Zugproben gekommen ist.

5.10 Ergebnisdiskussion der Umschmelzversuche von Aluminium, Kupfer und Messing

In diesem Kapitel werden die zuvor dargestellten Ergebnisse der durchgeführten Werkstoffprüfungen der Umschmelzversuche zur Herstellung von Rundzugproben diskutiert.

Die Umschmelzversuche zur Herstellung von Rundzugproben durch das Abgießen in Stahlkokillen war nur bei dem Aluminiumwerkstoff erfolgreich. Neben der hohen Oberflächengüte der Aluminiumproben, waren auch die mechanischen Kennwerte des Zugversuches mit den genormten Mindestwerten vergleichbar. Somit konnten durch das Aufschmelzen in der Versuchsofenanlage mit anschließendem Abgießen in Stahlkokillen reproduzierbare Rundzugproben hergestellt werden. Anders verhielt es sich bei dem Kupfer- und dem Messingwerkstoff. Auf Grund der starken Porenbildung bei Kupfer konnten keine Zugproben hergestellt werden. Aus dem Messingwerkstoff konnten zwar Rundzugproben gewonnen werden, jedoch

war die Oberflächengüte und die Homogenität der Proben ungenügend. Außerdem ist durch die aufgetretene Zinkausdampfungsschicht während des Aufschmelzens des Messings nicht sichergestellt, dass es zu einem Absorptionsvorgang des Wasserstoffs gekommen ist, da dies durch solche Schichten im Allgemeinen verhindert wird. Auf Grund dessen konnten bei dem Kupfer- und dem Messingwerkstoff keine Aussagen über einen möglichen Einfluss der Feuerung wasserstoffhaltiger Brenngase auf die Dehnungskennwerte getroffen werden. Trotz der hohen Güte konnte auch bei den Aluminiumproben kein Abfall der Bruchdehnung (A) festgestellt werden, da die genormten Mindestwerte mit mindestens 1 % ebenfalls sehr gering ausfielen. Hinzu kommt, dass das Abgießen der Schmelzen in die Kokillen nicht reproduzierbar durchgeführt werden konnte. So werden Kupfer- und Messingschmelzen in industriellen Gießereibetrieben häufig unter leichtem Vakuum abgegossen, um zu verhindern, dass während des Abgießens Gase in die Kokille gelangen, die in der erstarrten Gussform zu Poren führen könnten [45]. Auch bei Aluminiumschmelzen ist es üblich, dass diese vor dem Abgießen durch Spülgasbehandlungen mit Stickstoff entgast werden [41]. Auch wenn beim Aufschmelzen von Metallen keine wasserstoffhaltigen Brenngase verwendet werden, ist darauf zu achten, dass die Ofenatmosphäre trocken ist. Schon ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 % kann es zur Aufnahme von Wasserstoff kommen [6].

Neben den Schwierigkeiten beim Abgießen der Proben wiesen auch die Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen zum einen große Schwankungen und zum anderen auch hohe Werte bei einigen Referenzproben auf, was einen Vergleich der Ergebnisse untereinander erschwerte. Die sehr hohen Wasserstoffgehalte bei der Referenzprobe des Aluminiums lassen darauf schließen, dass es bei dieser Messung zu Messfehlern gekommen ist, sodass diese Messung wiederholt werden sollte. Die zusätzliche Bestimmung des Dichte-Index bei Aluminium ergab, dass bei jeder Brenngaszusammensetzung eine vergleichbare Menge an Wasserstoff während des Aufschmelzens in das Metall diffundiert ist. Dies zeigt erneut, dass kein direkter Zusammenhang zwischen Wasserstoffeintrag und Brenngaszusammensetzung festzustellen war. Auch hier konnte kein signifikanter Unterschied zwischen einer Brenngaszusammensetzung von 100 % Erdgas und 100 % H₂ bezüglich der Wasserstoffaufnahme gemacht werden. Des Weiteren sind die Ergebnisse der beiden Analysemethoden bei Aluminium nicht vergleichbar, da die Ergebnisse der Trägergasheißextraktion zum Teil um den Faktor 50 größer sind.

Durch die Trägergasheißgasextraktion konnte zwar bei allen Nichteisenmetallen ein erhöhter Wasserstoffgehalt nachgewiesen werden, es konnte jedoch kein Zusammenhang hergestellt werden, der belegt, dass durch eine erhöhte Wasserstoffbeimischung mehr Wasserstoff in die Metalle eingetragen wurde.

Zusammenfassend konnte durch die Umschmelzversuche keine allgemeingültige Aussage über die Aufnahme von Wasserstoff infolge der Feuerung von wasserstoffhaltigen Brenngasen gemacht werden, da zum einen die gewählte Analysemethode zur Bestimmung des Wasserstoffs große Streuungen aufwies und zum anderen das Abgießen der Schmelzen in die Kokillen nicht reproduzierbar durchgeführt werden konnte.

Unabhängig von der Brenngaszusammensetzung, konnte durch die vorgestellten Versuche jedoch gezeigt werden, dass das Entgasen von Metallschmelzen und reproduzierbare Abgussverfahren von großer Bedeutung sind, um Gussstücke hoher Güte zu erhalten, die für nachfolgende Untersuchungen vergleichbar sind.

5.11 Ergebnisse des Bestandsmaterials der Erdgasinfrastruktur – Elektrolytische Beladung und Druckwasserstoffauslagerung

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der elektrolytischen und der Druckwasserstoffbeladung des Bestandsmaterial und des S960QL dargestellt. Vor der elektrolytischen sowie der Druckwasserstoffbeladung wurden die Oberflächen der Proben aktiviert.

Die Ergebnisse der elektrolytischen Beladung des S960QL werden an dieser Stelle erneut dargestellt, da die erhaltenen Ergebnisse zum einen mit denen des Bestandsmaterials verglichen werden und zum anderen Zugproben des S960QL der Druckwasserstoffbeladung bei 35 bar unterzogen wurden.

Es werden zunächst die Ergebnisse der elektrolytischen Wasserstoffbeladung dargestellt. Anschließend folgt die Darstellung der Ergebnisse der genannten Werkstoffe bei Auslagerung in Druckwasserstoff.

5.11.1 Elektrolytische Beladung der Bestandsmaterialien

Wasserstoffgehaltsanalyse

Zur Ermittlung des Wasserstoffgehalts werden quaderförmige Proben der Maße 12 x 3 x 3 mm aus den Zugproben herausgetrennt, mit Ethanol gereinigt und dem Unternehmen MICA Analysen GmbH zugesandt. Die Analyse des Gesamtwasserstoffgehalts erfolgt durch das Verfahren der Trägergasheißextraktion (TGHE). So kann der im Metall frei bewegliche und chemisch gebundene Wasserstoff ermittelt werden. Demnach wird auch Wasserstoff detektiert, der an tiefen „traps“ gebunden ist und in der Regel nicht für eine Schädigung des Werkstoffes verantwortlich ist. Die Wasserstoffgehalte aller Proben, auch der Proben im Anlieferungszustand, sind demnach höher und müssen für die Auswertung berücksichtigt werden. Da der Gesamtwasserstoffgehalt bei allen Proben ermittelt wird, kann das Verfahren dennoch zum Vergleich und zur Auswertung der Ergebnisse genutzt werden. Allerdings muss beachtet werden, dass nicht nur der diffusible Wasserstoff ermittelt wird, der für die Schädigung der Werkstoffe verantwortlich ist, sodass die Ermittlung des Gesamtwasserstoffgehalts daher nur in Verbindung mit den Ergebnissen der Zugversuche aussagekräftig genug ist. Durch einen hohen Gesamtwasserstoffgehalt kann nicht geschlossen werden, dass es zur Schädigung des Werkstoffes kommt oder gekommen ist. In **Tabelle 31** sind die Wasserstoffgehalte der Referenz- und elektrolytisch beladenen Proben dargestellt.

Tabelle 31: Wasserstoffgehalte des Bestandsmaterial und des S960QL – Referenz und elektrolytische Beladung

Werkstoff/Probe	Messwert 1 [ppm]	Messwert 2 [ppm]	Ø H-Gehalt [ppm]
S960QL - Referenz	1,0	2,0	1,5
S960QL - 50 mA/cm ² – 2 h	2,2	2,2	2,2
RNG _R - Referenz	1,0	1,5	1,3
RNG _R - 150 mA/cm ² – 2 h	3,6	2,8	3,2
RNG _A - Referenz	6,8	7,8	7,3
RNG _A - 150 mA/cm ² – 2 h	13,5	14,2	13,8
THY _R - Referenz	6,9	3,1	5,0
THY _R - 150 mA/cm ² – 2 h	3,3	2,4	2,9
THY _A - Referenz	1,6	1,6	1,6
THY _A - 150 mA/cm ² – 2 h	6,0	3,9	4,9

Beim hochfesten, vergüteten Stahl S960QL ist ein Anstieg von 1 ppm für eine Werkstoffschädigung durch Wasserstoff schon ausreichend hoch [13]. Die Ermittlung des durchschnittlichen Wasserstoffgehalts hat ergeben, dass nach der elektrolytischen Beladung der Gesamtgehalt an Wasserstoff im Werkstoff um 0,7 ppm auf 2,2 ppm angestiegen ist. Demnach kann mit einer Schädigung des S960QL gerechnet werden. Für den Stahlguss GE300 +N (THY_A) hat die TGHE ergeben, dass der durchschnittliche Gesamtwasserstoffgehalt durch die zweistündige elektrolytische Beladung mit einer Stromdichte von 150 mA/cm² von 1,6 ppm auf 4,9 ppm gestiegen ist. Beim unlegierten Rohrleitungsstahl der RNG (RNG_R) ist es ebenfalls zu einem Anstieg des durchschnittlichen Gesamtwasserstoffgehalts gekommen. Dieser ist durch die elektrolytische Beladung von 1,3 ppm auf 3,2 ppm gestiegen. Der unlegierte Rohrleitungsstahl der Thyssengas GmbH (THY_R) weist hingegen schon vor der elektrolytischen Beladung einen hohen Gesamtwasserstoffgehalt auf. Nach der elektrolytischen Beladung ist dieser niedriger als vor der Beladung. Der durchschnittliche Gesamtwasserstoffgehalt ist von 5,0 ppm auf 2,9 ppm gesunken. Das Gusseisen EN-GJS-350-22 (RNG_A) weist hingegen nach der elektrolytischen Beladung den größten Wasserstoffeintrag auf. Allerdings ist auffällig, dass die Referenzproben des Werkstoffs den höchsten Gesamtwasserstoffgehalt aller untersuchten nicht beladenen Proben aufweisen. Dieser beträgt 7,3 ppm. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der Werkstoff schon während des Betriebs mit Wasserstoff in Kontakt gekommen ist und somit schon durch Wasserstoff geschädigt wurde. Es ist daher sinnvoll im Nachgang neues Material nach dem gleichen Untersuchungsrahmen zu testen, um eine zuverlässige Aussage über die Wechselwirkung von Wasserstoff mit diesem Werkstoff machen zu können.

Ergebnisdarstellung der Zugversuche

Die Zugversuche werden mit einer abgeschätzten Dehngeschwindigkeit von $\dot{\epsilon}_{LC} = 10^{-5}$ 1/s nach Verfahren A2 der DIN EN ISO 6892 zur Ermittlung der Bruchdehnung A und der Brucheinschnürung Z durchgeführt. Anhand der Abnahme der Bruchdehnung sowie der -einschnürung können Aussagen über die Schädigung durch Wasserstoff gemacht werden. Für die Auswertung der Ergebnisse werden pro Werkstoff jeweils 6 elektrolytisch beladene Proben bis zum Bruch gezogen und die Werte der Bruchdehnung A und der Brucheinschnürung Z gemittelt und mit den gemittelten Referenzwerten verglichen.

Die Ergebnisse der Bruchdehnung A sind in **Abbildung 80** dargestellt. Das gruppierte Säulendiagramm zeigt die gemittelten Referenzwerte (orange) der jeweiligen Werkstoffe mit den dazugehörigen Streubändern, sodass auch die maximal und minimal erreichten Bruchdehnungswerte zu erkennen sind. Rechts neben den Referenzwerten sind die gemittelten Bruchdehnungswerte sowie deren Streubänder der elektrolytisch beladenen Proben dargestellt. Dabei sind die Werte der Bestandmaterialien der RNG und der Thyssengas GmbH, die mit einer Stromdichte von 150 mA/cm² für 2 h elektrolytisch beladen wurden, in violett dargestellt. Die Bruchdehnungswerte des hochfesten, vergüteten Stahls S960QL, der mit einer Stromdichte von 50 mA/cm² für 2 h elektrolytisch beladen wurde, sind in grau abgebildet.

Analog dazu sind in **Abbildung 81** die Ergebnisse der Brucheinschnürung Z abgebildet. Die Legende des gruppierten Säulendiagramms und die gewählten Farben zur Darstellung der unterschiedlichen Versuchsparameter gleichen denen des Diagramms aus **Abbildung 80**.

RNG_R = Rohrleitungsmaterial der Rheinischen Netzgesellschaft
 RNG_A = Armaturenmateriale der Rheinischen Netzgesellschaft
 THY_R = Rohrleitungsmaterial der Thyssengas GmbH
 THY_A = Armaturenmateriale der Thyssengas GmbH

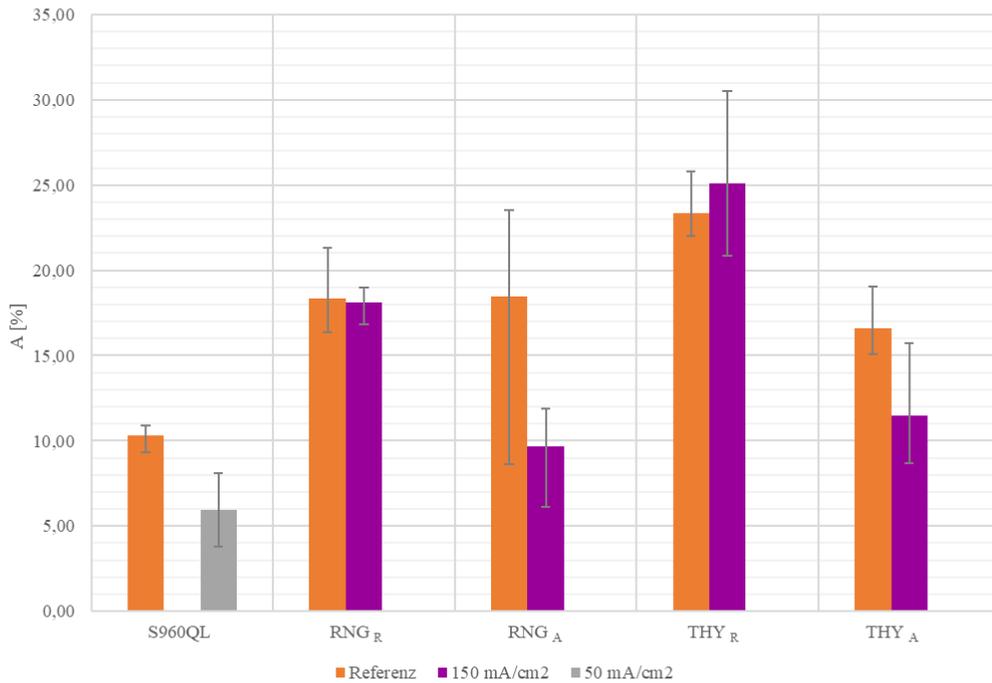


Abbildung 80: Bruchdehnungswerte der zu untersuchenden Werkstoffe vor (orange) und nach (violett und grau) der elektrolytischen Beladung (Quelle: TH Köln)

RNG_R = Rohrleitungsmaterial der Rheinischen Netzgesellschaft
 RNG_A = Armaturenmateriale der Rheinischen Netzgesellschaft
 THY_R = Rohrleitungsmaterial der Thyssengas GmbH
 THY_A = Armaturenmateriale der Thyssengas GmbH

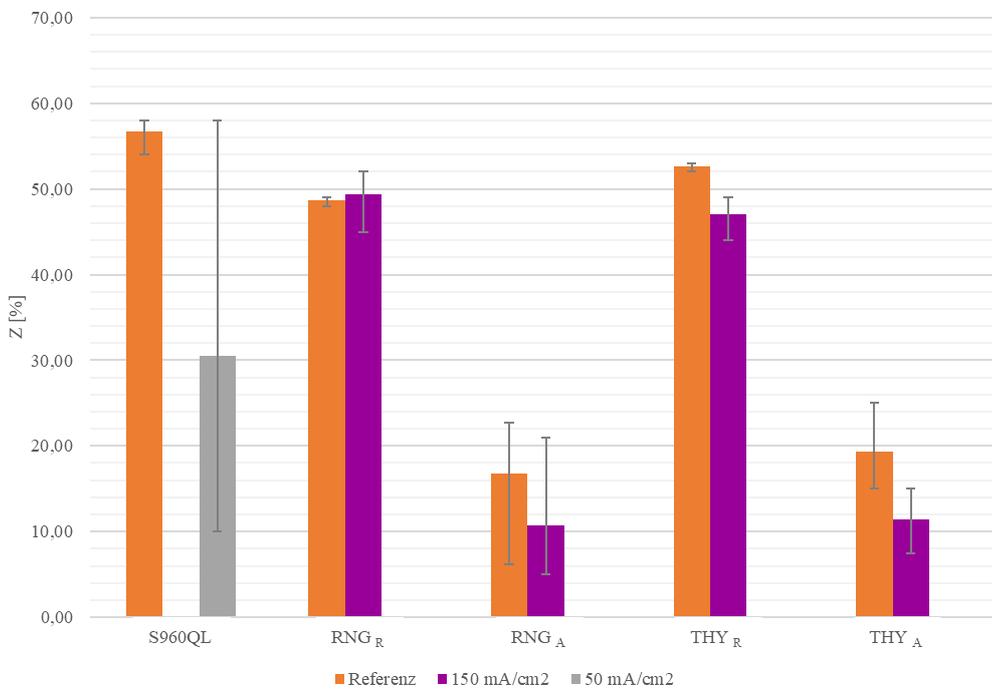


Abbildung 81: Brucheinschnürungswerte der zu untersuchenden Werkstoffe vor (orange) und nach (violett und grau) der elektrolytischen Beladung (Quelle: TH Köln)

Da die Rohrleitungsmaterialien der RNG und der Thyssengas GmbH sehr ähnliche Gefügestrukturen sowie mechanische Kennwerte aufweisen und es sich bei beiden Materialien um unlegierte Stähle handelt, werden die Ergebnisse der Bruchdehnung A und der Brucheinschnürung Z beider Werkstoffe nicht einzeln voneinander dargestellt und auch anschließend in der Ergebnisdiskussion zusammen bewertet. Anhand der **Abbildung 80** ist zu erkennen, dass eine elektrolytische Beladung über 2 h mit einer Stromdichte von 150 mA/cm^2 keine bis sehr geringe, nicht nennenswerte Auswirkungen auf die Bruchdehnung hat. Beim Rohrleitungsmaterial der RNG kommt es zu einem absoluten Abfall der gemittelten Bruchdehnung von 0,24 %, was einer prozentualen Abnahme von 1,31 % entspricht. Der Rohrleitungswerkstoff der Thyssengas GmbH zeigt sogar einen minimalen, absoluten Anstieg der Bruchdehnung um 1,69 %. Bei der Brucheinschnürung ist beim Rohrleitungsmaterial der RNG ebenfalls nur eine geringe Abweichung zu beobachten. Hier kommt es zu einem prozentualen Anstieg von Z um 1,36 %, sodass dieser zu vernachlässigen ist. Beim Rohrleitungswerkstoff der Thyssengas GmbH hingegen nimmt die Brucheinschnürung absolut um 5,67 % ab. Dies entspricht einem prozentualen Abfall von 10,76 %. Eine Auswirkung auf Z ist somit erkennbar aber dennoch als gering zu bewerten. Ein negativer Einfluss durch eine elektrolytische Wasserstoffbeladung ist demnach bei beiden Rohrleitungswerkstoffen anhand der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung nicht zu beobachten.

Anhand der **Abbildung 80** ist deutlich zu erkennen, dass der Mittelwert der Bruchdehnung des EN-GJS-350-22 (Gasdruckregelgerät RNG_A) nach der elektrolytischen Beladung um ca. 50 % abnimmt. Allerdings wurde bei den Referenzwerten ebenfalls ein niedriger Wert für die Bruchdehnung ermittelt, weshalb es zu einer Streuung dieser Werte von fast 15 % kommt. Der minimale Referenzwert beträgt 8,64 % und liegt somit im Streuband der elektrolytischen Beladung. Da es sich ebenfalls um altes Bestandsmaterial handelt und es bei den Referenzwerten ebenso zu niedrigen Bruchdehnungswerten gekommen ist, kann anhand der Zugversuche der Abfall der Bruchdehnung durch den Einfluss von Wasserstoff aus der Flüssigphase nicht eindeutig geklärt werden. Für die Brucheinschnürung (siehe **Abbildung 81**) ergibt sich ein ähnliches Ergebnis. Es kommt zu einem Abfall der gemittelten Brucheinschnürung um ca. 35 %. Auch hier ist die Streuung der Werte so hoch, dass der minimale Referenzwert der Brucheinschnürung mit 6,16 % im Streuband der Werte nach der elektrolytischen Beladung liegt (minimale Brucheinschnürung nach elektrolytischer Beladung Z = 5 % maximale Brucheinschnürung nach elektrolytischer Beladung Z = 21 %).

In **Abbildung 80** ist eine deutliche Abnahme der Bruchdehnung des Stahlgusses (THY_A – GE300 +N) nach der elektrolytischen Beladung zu erkennen. Die gemittelte Bruchdehnung ist von 16,59 % auf 11,49 % abgefallen. Dies entspricht einer prozentualen Abnahme von 30,74 %. Bei der Brucheinschnürung (siehe **Abbildung 81**) ist ebenso ein deutlicher Abfall erkennbar. Hier sinkt der durchschnittliche Wert der Brucheinschnürung von 19,33 % auf 11,44 %. Prozentual entspricht dies einer Abnahme von über 40 %. Die Auswirkungen einer wasserstoffinduzierten Korrosion aus der Flüssigphase sind beim normalisierten Stahlguss GE300 +N mit einer Zugfestigkeit von $R_m = 677 \text{ MPa}$ und einem ferritisch, perlitischem Gefüge eindeutig zu erkennen. Der Anstieg des Gesamtwasserstoffgehalts von 1,6 ppm auf 4,9 ppm hat somit gereicht, um den Werkstoff zu schädigen. Zusätzlich fällt bei den Proben auf, dass im bruchnahen Bereich zahlreiche Nebenrisse entstanden sind. Da diese Risse sowohl vor als auch nach der elektrolytischen Beladung vorzufinden sind, wird dies nicht dem Einfluss des Wasserstoffes zugeordnet. **Abbildung 82** zeigt das Bruchbild des GE300 +N vor (links) und nach (rechts) der elektrolytischen Beladung.

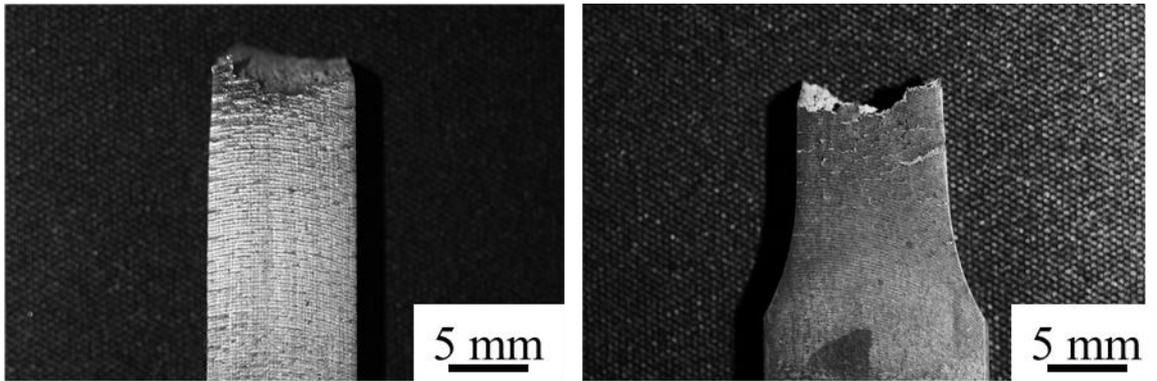


Abbildung 82: Bruchbild mit Nebenrisen vor (links) und nach (rechts) der elektrolytischen Beladung (Quelle: TH Köln)

Ergebnisdarstellung der REM-Aufnahmen

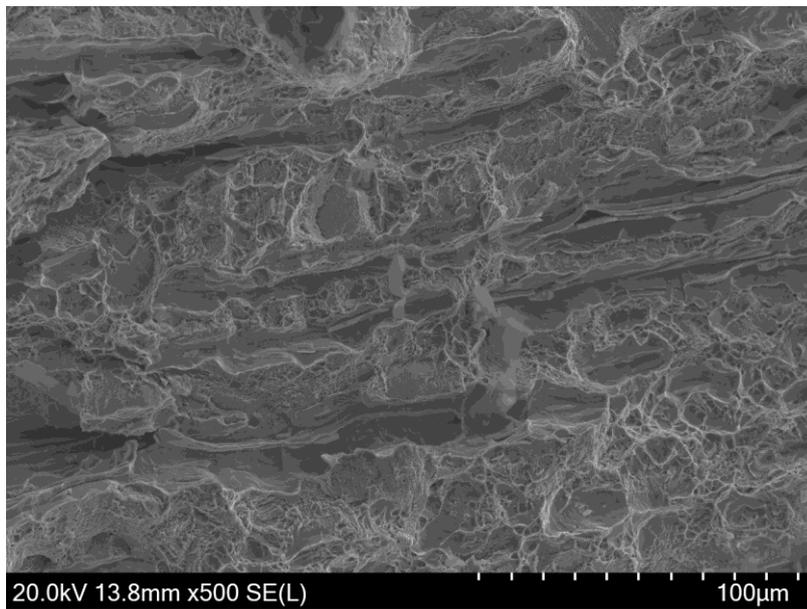


Abbildung 83: REM-Aufnahme einer unbeladenen Probe des GE300 +N (THYA) (Quelle: TH Köln)

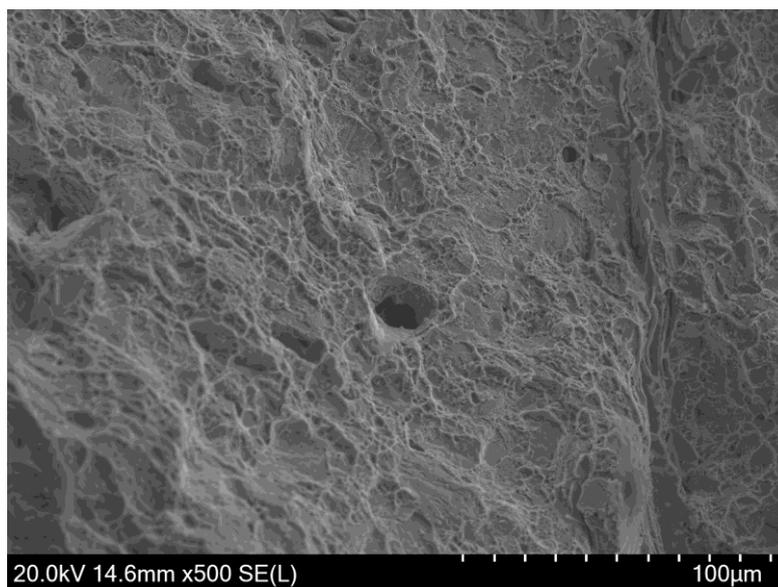


Abbildung 84: REM-Aufnahme einer beladenen Probe des GE300+N (THYA) (Quelle: TH Köln)

Der Vergleich der REM-Aufnahmen einer unbeladenen und einer elektrolytisch beladenen Probe des Stahlgusses GE300 +N (THY_A) zeigt keine wesentlichen Unterschiede und damit auch keine typischen Merkmale eines wasserstoffinduzierten Korrosionsschadens, wie zum Beispiel klaffende Korngrenzen und angrenzende gefiederte Strukturen, obwohl die mechanischen Kennwerte nach der elektrolytischen Beladung deutliche Einbußen aufgewiesen haben. Die REM-Aufnahmen der unbeladenen (**Abbildung 83**) und beladenen (**Abbildung 84**) Probe ist nachfolgend dargestellt.

Die REM-Aufnahmen des S960QL wurden schon in Kapitel 5.2.4 „Auswertung der REM-Aufnahmen“ dargestellt und haben typische Anzeichen eines wasserstoffinduzierten Korrosionsschadens gezeigt.

5.11.2 Auslagerung in Druckwasserstoff von Zugproben aus dem Bestandsmaterial und dem Werkstoff S960QL

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Druckwasserstoffbeladung des Bestandsmaterials und des hochfesten, vergüteten Stahls S960QL dargestellt. Die Untersuchungen werden dabei wie zuvor durchgeführt. Zunächst werden die Ergebnisse der Wasserstoffgehaltsanalysen und anschließend die der Zugversuche dargestellt.

Wasserstoffgehaltsanalysen

Zur Ermittlung des Wasserstoffgehalts nach der Druckwasserstoffbeladung werden, wie schon zuvor beschrieben, quaderförmige Proben der Maße 12 x 3 x 3 mm aus den Zugproben herausgetrennt, mit Ethanol gereinigt und dem Unternehmen MICA Analysen GmbH zugeschickt. Die Analyse des Gesamtwasserstoffgehalts erfolgt dabei erneut durch das Verfahren der Trägergasheißextraktion (TGHE). In **Tabelle 32** sind die Ergebnisse der TGHE dargestellt.

Tabelle 32: Wasserstoffgehalte des Bestandsmaterial und des S960QL – Referenz und Druckwasserstoffbeladung

Werkstoff/Probe	Messwert 1 [ppm]	Messwert 2 [ppm]	Ø H-Gehalt [ppm]
S960QL - Referenz	1,0	2,0	1,5
S960QL – 100 % H ₂ – 35 bar	0,9	1,6	1,3
RNG _R - Referenz	1,0	1,5	1,3
RNG _R - 100 % H ₂ – 35 bar	9,8	12,7	11,2
RNG _A - Referenz	6,8	7,8	7,3
RNG _A - 100 % H ₂ – 35 bar	17	13,9	15,4
THY _R - Referenz	6,9	3,1	5,0
THY _R - 100 % H ₂ – 35 bar	10,3	5,5	7,9
THY _A - Referenz	1,6	1,6	1,6
THY _A - 100 % H ₂ – 35 bar	1,4	1,1	1,2

Die Analysen der Rohrleitungsstähle der RNG und der Thyssengas GmbH zeigen, dass es durch die Druckwasserstoffbeladung zu einem Anstieg des Gesamtwasserstoffgehalts beider Werkstoffe gekommen ist. Beim unlegierten Stahl der RNG ist dieser von 1,3 ppm auf 11,2 ppm gestiegen. Der Wasserstoffgehalt des

unlegierten Rohrleitungsstahls der Thyssengas GmbH ist von 5,0 ppm auf 7,9 ppm gestiegen. Auch der Gesamtwasserstoffgehalt des Gusseisens EN-GJS-350-22 der RNG ist von 7,3 ppm auf 15,4 ppm gestiegen. Lediglich der Stahlguss GE300 +N der Thyssengas GmbH weist einen gleichbleibenden bis minimal geringeren Gesamtwasserstoffgehalt auf. Dieser beträgt nach der Druckwasserstoffbeladung 1,2 ppm. Der Gesamtwasserstoffgehalt des S960QL ist nach der Druckwasserstoffbeladung nicht gestiegen. Dieser beträgt nach der Beladung ca. 1,3 ppm und ist somit um 0,2 ppm geringer als der Referenzwert.

Da durch die TGHE der Gesamtwasserstoffgehalt ermittelt wird, kann eine unzureichende Reinigung mit Ethanol dazu führen, dass auch Wasserstoff mitbestimmt wird, der nicht vom Werkstoff absorbiert wurde. Der Wasserstoffgehalt kann dementsprechend zu hoch angegeben werden. Zudem kann durch die TGHE nicht der diffusibele Wasserstoff bestimmt werden, der für die Schädigungen verantwortlich ist.

Trotz der hohen Gesamtwasserstoffgehalte muss es nicht zwingend zu einer Schädigung der Werkstoffe kommen. Die Ermittlung des Gesamtwasserstoffgehalts ist daher nur in Verbindung mit den Ergebnissen der Zugversuche aussagekräftig genug.

Ergebnisdarstellung der Zugversuche

Die Zugversuche werden ebenfalls mit einer abgeschätzten Dehngeschwindigkeit von $\dot{\epsilon}_{Lc} = 10^{-5} \text{ 1/s}$ nach dem Verfahren A2 der DIN EN ISO 6892 zur Ermittlung der Bruchdehnung A und der Brucheinschnürung Z durchgeführt. Für die Auswertung der Ergebnisse werden pro Werkstoff jeweils 6 Zugproben, die über 2 Monate in 35 bar Druckwasserstoff bei RT ausgelagert wurden, bis zum Bruch gezogen. Die Werte der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung werden ebenso gemittelt und mit den Referenzwerten verglichen.

Die Ergebnisse der Bruchdehnung sind in Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.85 dargestellt.

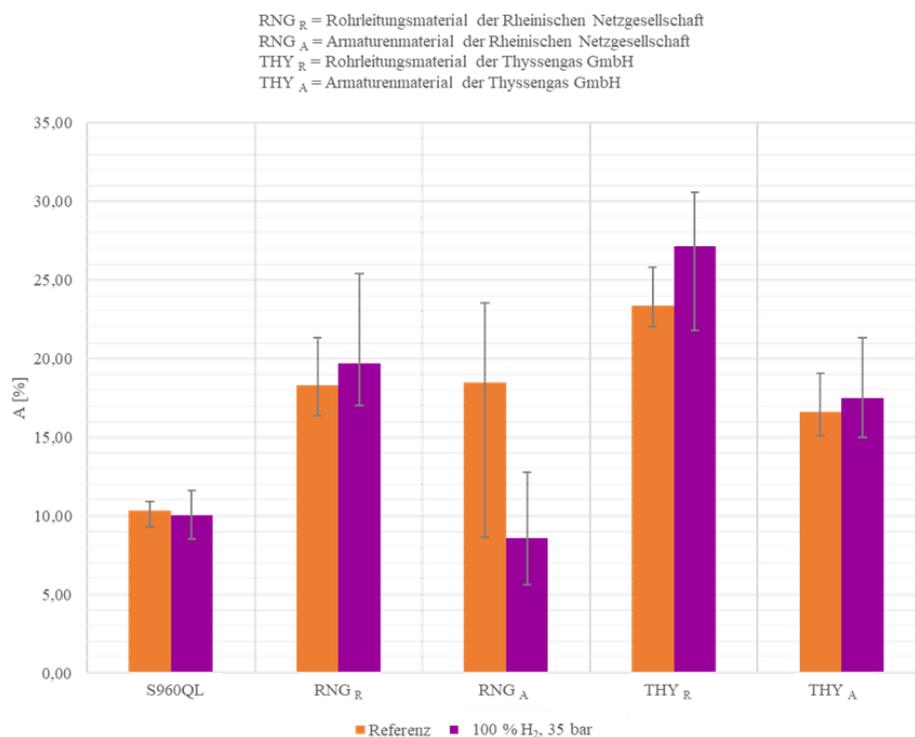


Abbildung 85: Bruchdehnungswerte der zu untersuchenden Werkstoffe vor (orange) und nach (violett) der Druckwasserstoffbeladung für 57 Tage bei 35 bar (Quelle: TH Köln)

Das Säulendiagramm stellt wie zuvor den Unterschied zwischen Referenz (orange) und beladenen Proben (violett) dar. In diesem Kapitel wurden die Proben in Druckwasserstoff ausgelagert. So soll der Unterschied zwischen der Wasserstoffaufnahme aus der Gas- und Flüssigphase ersichtlicher werden. Die Streuung der Bruchdehnungswerte ist ebenfalls durch die Streubänder zu erkennen.

In **Abbildung 86** sind die Ergebnisse der Brucheinschnürung abgebildet. Die Legende des gruppierten Säulendiagramms sowie die gewählten Farben zur Darstellung der Referenz und beladenen Proben gleichen denen des Diagramms aus **Abbildung 85**.

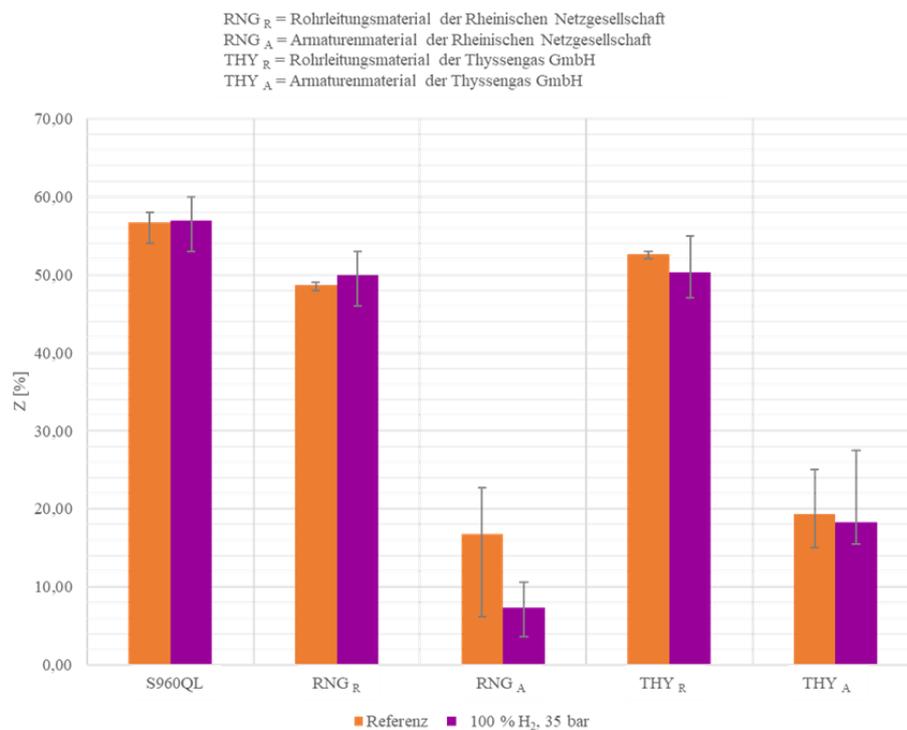


Abbildung 86: Brucheinschnürungswerte der zu untersuchenden Werkstoffe vor (orange) und nach (violett) der Druckwasserstoffbeladung für 57 Tage bei 35 bar (Quelle: TH Köln)

Die unlegierten Rohrleitungsstähle der RNG und der Thyssen GmbH wurden über den Zeitraum von 57 Tagen bei einem Druck von 35 bar nicht durch das reine Wasserstoffgas geschädigt. Bei beiden Werkstoffen ist die maximal erreichte Bruchdehnung (siehe Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. **85**) und somit auch der Mittelwert höher als bei den Referenzen. Beim minimalen Wert der Bruchdehnung zwischen Referenz und beladener Probe gibt es hingegen kaum einen Unterschied. In **Abbildung 86** ist zu erkennen, dass auch die Brucheinschnürung beider Stähle durch 35 bar Druckwasserstoff nicht negativ beeinflusst wurde. Auch hier ist bei beiden Werkstoffen die Streuung größer als bei der Referenz. Da es sich um altes Bestandsmaterial handelt, können größere Unterschiede bei der Ermittlung der mechanischen Kennwerte auftreten, sodass solch eine Streuung der Ergebnisse nicht auf ein Einwirken des Wasserstoffes zurückzuführen ist.

Anhand der **Abbildung 85** ist deutlich zu erkennen, dass der Mittelwert der Bruchdehnung des EN-GJS-350-22 (Gasdruckregelgerät RNG_A) nach der Druckwasserstoffbeladung um über 50 % abnimmt. Allerdings wurde bei den Referenzwerten ebenfalls ein niedriger Wert für die Bruchdehnung ermittelt, weshalb es zu einer Streuung dieser Werte von fast 15 % kommt. Der minimale Referenzwert beträgt 8,64 %

und liegt somit im Streuband der Druckwasserstoffbeladung. Da es sich ebenfalls um altes Bestandsmaterial handelt und es bei den Referenzwerten ebenso zu niedrigen Bruchdehnungswerten gekommen ist, kann anhand der Zugversuche der Abfall der Bruchdehnung durch den Einfluss von Druckwasserstoff nicht eindeutig geklärt werden. Für die Brucheinschnürung (siehe **Abbildung 86**) ergibt sich ein ähnliches Ergebnis. Es kommt zu einem Abfall der gemittelten Brucheinschnürung um ca. 56 %. Auch hier ist die Streuung der Werte so hoch, dass der minimale Referenzwert der Brucheinschnürung mit $Z = 6,16 \%$ im Streuband der Werte nach der Druckwasserstoffbeladung liegt (minimale Brucheinschnürung nach Druckwasserstoffbeladung $Z = 3,6 \%$; maximale Brucheinschnürung nach Druckwasserstoffbeladung $Z = 10,58 \%$). Beim Stahlguss GE300 +N ist es durch die Druckwasserstoffbeladung bei 35 bar zu keinen nennenswerten Änderungen der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung gekommen. Es kommt weder bei der Bruchdehnung noch bei der Brucheinschnürung zu starken Streuungen der Werte. Einen negativen Einfluss der mechanischen Werkstoffkennwerte durch die Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase ist nicht festzustellen.

Zum Vergleich der Ergebnisse wurde der hochfeste, vergütete und wasserstoffempfindliche Stahl S960QL herangezogen und nicht nur einer elektrolytischen Beladung unterzogen, sondern auch einer Druckwasserstoffbeladung. Es kommt wie auch beim GE300 +N allerdings nicht zu einer Schädigung des Werkstoffs durch 35 bar Druckwasserstoff. Der Wert der Bruchdehnung beträgt nach einer Auslagerung in Druckwasserstoff um die 10 %, was ca. dem Referenzwert entspricht. Anhand der **Abbildung 86** wird auch deutlich, dass die Brucheinschnürung nicht negativ durch den Druckwasserstoff beeinflusst wird. Die Brucheinschnürungswerte liegen wie auch die Bruchdehnungswerte im Bereich der Referenzwerte. Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt im folgenden Kapitel.

5.12 Ergebnisdiskussion der elektrolytischen Beladung und der Druckwasserstoffauslagerung der Bestandsmaterialien der Gasinfrastruktur und des S960QL

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Zugversuche sowie der Wasserstoffgehaltsanalysen aus Kapitel 5.11 analysiert und anhand des aktuellen Wissensstands ausgewertet.

Die Ergebnisse der elektrolytischen Beladung mit einer Stromdichte von 50 bis 150 mA/cm² bei einer Beladungsdauer von 2 h zeigen, dass die Aufnahme von Wasserstoff aus der Flüssigphase die Lebensdauer des hochfesten, vergüteten Stahls S960QL sowie des normalisierten Stahlgusses GE300 +N verkürzen kann. Es kommt bei beiden Werkstoffen zu einer deutlichen Abnahme der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung und somit zur typischen wasserstoffinduzierten Duktilitätsabnahme.

Der Einfluss der Wasserstoffaufnahme aus der Flüssigphase ist erwartungsgemäß beim S960QL am deutlichsten zu sehen, sodass durch einen Vergleich mit den bereitgestellten Bestandsmaterialien bessere Aussagen über das Ausmaß der wasserstoffinduzierten Schäden gemacht werden können. Hier führen schon sehr geringe Wasserstoffmengen (1 ppm) zu einer wasserstoffinduzierten Korrosion und zu den typischen Schäden [6]. Der Grund dafür sind die Mikrostruktur des Stahls sowie lokal hohe Spannungs- und Dehnungsfelder. Das nadelige, harte und spröde Martensit-Bainit Gefüge des S960QL, das durch schnelles Abkühlen oberhalb der kritischen Abkühlgeschwindigkeit entstanden ist, ist besonders anfällig für eine wasserstoffinduzierte Korrosion. Das feinkörnige Gefüge mit verzerrter Gitterstruktur sorgt dafür, dass es zu örtlich hohen Spannungen kommt, die auf Grund ihrer Bindungsenergie als günstige Haftstellen für den Wasserstoff dienen [32], [88]. Zudem haben Untersuchungen ergeben, dass besonders höherfeste bis hochfeste Stähle für eine wasserstoffinduzierte Versprödung anfällig sind. Mit einer Zugfestigkeit von

$R_m = 1.144$ MPa weist der S960QL eine sehr hohe Festigkeit auf, sodass es zu der erwarteten Abnahme der Bruchdehnung und Brucheinschnürung durch Wasserstoff gekommen ist [32], [88].

Der unlegierte Stahlguss GE300 +N zeigt ein ähnliches Verhalten. Mit einer Zugfestigkeit von $R_m = 677$ MPa ist bei diesem Werkstoff mit einer Abnahme der Bruchdehnung und -einschnürung zu rechnen. Diese ist anhand von **Abbildung 80** und **Abbildung 81** deutlich zu erkennen. Zudem wurde der GE300 +N normalgeglüht, sodass ein feinkörniges ferritisch-perlitisches Gefüge entstanden ist. Korngrenzen dienen als potenzielle Haftstellen für den diffundieren Wasserstoff. Je feinkörniger ein Gefüge ist, desto mehr Wasserstoff kann gebunden werden. Demnach ist zu vermuten, dass an Korngrenzen gebundener Wasserstoff für die Abnahme der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung verantwortlich ist. Allerdings ist die Bindungsenergie von Korngrenzen hoch, sodass diese als „tiefe traps“ gelten (vgl. **Tabelle 2**). Wasserstoff, der an „tiefe traps“ gebunden ist, sorgt nach aktuellem Wissensstand nicht für die typischen wasserstoffinduzierten Schäden. Eine feinkörnige und möglichst homogene Verteilung der Phasenanteile wirkt somit der wasserstoffinduzierten Korrosion entgegen. So ist die Abnahme der Duktilität nicht auf die hohe Anzahl der Korngrenzen zurückzuführen, sondern auf die Inhomogenität des Gefüges und die erhöhte Festigkeit. Durch die hohe Festigkeit kommt es im Gitter zu örtlich hohen Spannungen, die, wie oben schon erwähnt, als günstige Haftstellen für den Wasserstoff dienen [89].

Die Ergebnisse des Gusseisens EN-GJS-350-22 sind auf Grund der schwankenden Referenzwerte nicht auswertbar, weshalb es notwendig ist, diesen Werkstoff mit neuem Probenmaterial weiterführend auf den Einfluss der Wasserstoffaufnahme aus der Flüssigphase zu untersuchen.

Bei den unlegierten, überwiegend ferritischen Rohrleitungsstählen der RNG und der Thyssengas GmbH gibt es keine bis sehr geringe Auswirkungen. Die Festigkeitswerte sind relativ gering, sodass eine Gefahr der Versprödung durch Wasserstoff ausgeschlossen werden kann. Zudem weisen die Gefüge beider Stähle eine hohe Homogenität auf.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Zugversuche sowie der Wasserstoffgehaltsanalysen bei Auslagerung in Druckwasserstoff analysiert und ausgewertet. Zudem werden die Ergebnisse der Druckwasserstoffbeladung und der elektrolytischen Beladung miteinander verglichen, sodass die Unterschiede zwischen der Aufnahme von Wasserstoff aus der Gas- und Flüssigphase deutlich gemacht werden können.

Die Ergebnisse der Auslagerung der Zugproben über 57 Tage in reinem Druckwasserstoff bei 35 bar und Raumtemperatur zeigen, dass eine Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase bei diesen Parametern nicht zu einer Schädigung der Werkstoffe führt. Bei der elektrolytischen Beladung hingegen ist es beim hochfesten, vergüteten Stahl S960QL und beim normalisierten Stahlguss GE300 +N (THY_A) zu einer deutlichen Abnahme der Bruchdehnung und der Brucheinschnürung gekommen. Durch die oben genannte Auslagerung in Druckwasserstoff, also der Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase, wurden bei beiden Werkstoffen weder die Bruchdehnungswerte noch die Brucheinschnürungswerte negativ beeinflusst. Auch die Zugfestigkeit beider Werkstoffe ist in der Toleranz geblieben. Einen negativen Einfluss der mechanischen Kennwerte durch 35 bar reinem Druckwasserstoff bei Raumtemperatur ist somit nicht zu verzeichnen. Anhand der **Abbildung 87** und **Abbildung 88** wird dies nochmals graphisch verdeutlicht.

Die unlegierten Rohrleitungsstähle der RNG und der Thyssengas GmbH weisen ebenfalls keinen negativen Einfluss der mechanischen Kennwerte auf. Da die Bruchdehnungs- sowie die Brucheinschnürungswerte dieser Werkstoffe auch bei der elektrolytischen Beladung kaum bis gar nicht durch den Wasserstoff beeinflusst wurden, wird an dieser Stelle nicht näher auf die unlegierten Rohrleitungsstähle eingegangen.

Lediglich beim Gusseisen EN-GJS-350-22 der Rheinischen Netzgesellschaft (RNG_A) ist ein deutlicher Abfall der Bruchdehnungs- sowie der Brucheinschnürungswerte zu sehen (siehe **Abbildung 85** und **Abbildung**

86). Allerdings wurde bei einem der Referenzwerte ebenfalls ein niedriger Wert für die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung aufgenommen.

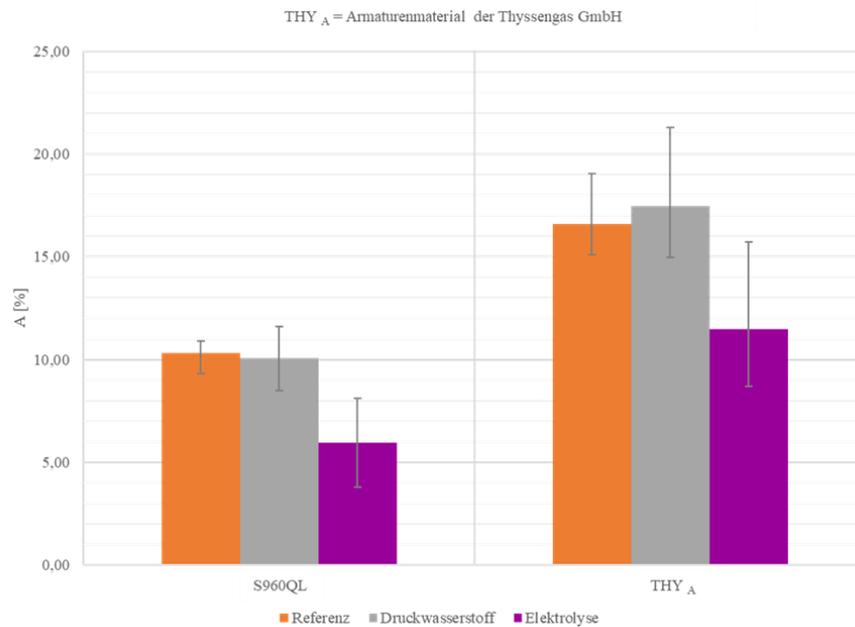


Abbildung 87: Vergleich der Bruchdehnungswerte zwischen S960QL und GE300 +N (THY_A) bei Druckwasserstoffbeladung (grau), elektrolytischer Beladung (violett) und Referenz (orange) (Quelle: TH Köln)

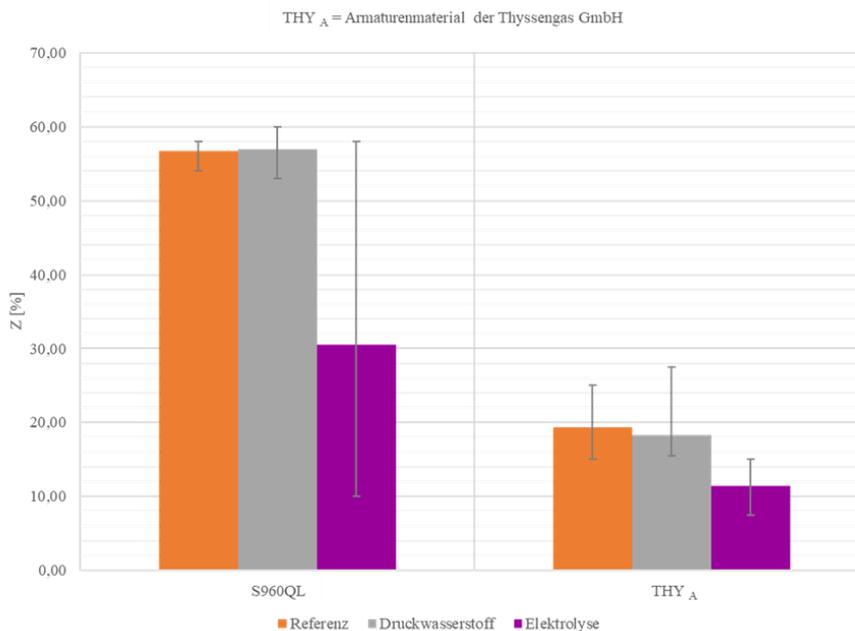


Abbildung 88: Vergleich der Brucheinschnürungswerte zwischen S960QL und GE300 +N (THY_A) bei Druckwasserstoffbeladung (grau), elektrolytischer Beladung (violett) und Referenz (orange) (Quelle: TH Köln)

Dieser liegt dabei im Bereich des Streubandes nach der Druckwasserstoffbeladung. Zudem haben die Wasserstoffgehaltsanalysen gezeigt, dass der durchschnittliche Gesamtwasserstoffgehalt der Proben vor der Beladung mit 7,3 ppm wesentlich höher ist als bei allen anderen untersuchten Werkstoffen. Das Gasdruckregelgerät der RNG kann somit schon während seiner Betriebszeit mit Wasserstoff in Kontakt gekommen sein, sodass eine Schädigung bereits stattgefunden haben kann. Außerdem handelt es sich bei allen bereitgestellten Werkstoffen um altes Bestandsmaterial, sodass die Abnahme der mechanischen Kennwerte

das Resultat hoher Belastungen während des Betriebs sein können. Es kann daher keine Aussage über eine mögliche Schädigung durch Druckwasserstoff gemacht werden. Aus diesem Grund muss der genannte Werkstoff EN-GJS-350-22, wie bereits erwähnt, nochmals mit neuem Ausgangsmaterial nach gleichem Untersuchungsrahmen untersucht werden, um Aussagen über die Empfindlichkeit bezüglich einer wasserstoffinduzierten Korrosion machen zu können.

Wie schon mehrmals erwähnt wurde, ist die Schädigung durch Wasserstoff eine komplexe Verknüpfung der Wechselwirkungen zwischen Medium-, Werkstoff- und Belastungsbedingungen. Die Ergebnisse der Druckwasserstoffbeladung zeigen eindeutig, dass das Medium ebenso einen starken Einfluss auf die Schädigung durch Wasserstoff haben kann, wie die unterschiedlichen Mikrostrukturen der Werkstoffe. Bei der elektrolytischen Beladung, also der Wasserstoffaufnahme aus der Flüssigphase, ist vor allem die Mikrostruktur dafür verantwortlich gewesen, dass es zur entsprechenden Schädigung des Werkstoffs gekommen ist. Bei der in diesem Projekt durchgeführten Druckwasserstoffbeladung ist es beim gleichen Werkstoff, also bei gleicher Mikrostruktur, und bei gleicher Werkstoffprüfung zu keiner Schädigung gekommen (vgl. **Abbildung 87** und **Abbildung 88**). Der Grund dafür ist das Medium.

Ob und wie stark eine Schädigung durch gasförmigen Druckwasserstoff entstehen kann, hängt von der Gastemperatur, dem Wasserstoffpartialdruck, dem Oberflächenzustand des Metalls, der Reinheit des Wasserstoffgases und dem Belastungszustand ab. Bei der Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase liegt dieser bekanntlich zunächst molekular vor. Molekularer Wasserstoff verfügt allerdings über eine geringe Neigung an Metalloberflächen zu adsorbieren. Grund dafür sind Elemente wie beispielsweise Sauerstoff, Kohlenmonoxid oder auch Kohlenstoffdioxid, die sich an der Oberfläche des Werkstoffes anlagern und so Oxid- bzw. Adsorptionsschichten bilden. Ein weiterer Grund, warum es nicht zur Schädigung gekommen ist, sind der zu geringe Wasserstoffpartialdruck und die zu niedrige Temperatur. Damit Wasserstoff aus der Gasphase in den Werkstoff diffundieren kann, müssen in der Regel hohe Drücke von über 100 bar sowie erhöhte Temperaturen von über 200 °C vorhanden sein. Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C haben besonders die Gaszusammensetzung und Reinheit des Wasserstoffgemisches einen starken Einfluss darauf, ob Wasserstoff adsorbieren und für anschließende Schäden sorgen kann. So kann bereits eine sehr geringe Menge Sauerstoff (ca. 200 – 500 vpm) für eine vollständige Inhibierung der wasserstoffinduzierten Korrosion sorgen. Bei Raumtemperatur spielt neben dem Reinheitsgrad des Gasgemisches aber auch der Belastungszustand des Werkstoffes eine entscheidende Rolle, ob es zur Wasserstoffaufnahme kommen kann oder nicht. Wird der Werkstoff bei Raumtemperatur so stark mechanisch beansprucht, dass sich dieser verformt und frische, aktive Oberflächenbereiche entstehen, kann Wasserstoff auch bei Raumtemperatur aus der Gasphase aufgenommen werden [9] [32]. Eine derartige Verformung hat bei der Auslagerung der Proben in Druckwasserstoff allerdings nicht stattgefunden.

Die zu geringe Temperatur und der niedrige Wasserstoffpartialdruck haben somit sehr wahrscheinlich die Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase verhindert. Eine Untersuchung bei höheren Temperaturen und Drücken ist daher notwendig.

6 Lösungsstrategien

Da der Einfluss von Wasserstoff auf metallische Werkstoffe von vielen Faktoren abhängt, lässt sich keine allgemein gültige Aussage bezüglich der Empfindlichkeit metallischer Werkstoffe gegenüber wasserstoffinduzierter Korrosion formulieren. **Abbildung 89** zeigt ein Schaubild der wichtigsten Einflussfaktoren der wasserstoffinduzierten Korrosion. Auf Grund der Vielzahl der Kombination der Einflussfaktoren lassen sich pauschale Lösungsstrategien nur schwer formulieren. Auf Grund dessen ist es von besonderer Bedeutung je nach Anwendungsfall, Betriebsbedingungen und Werkstoff weiterführende Untersuchungen durchzuführen und belastbare Ergebnisse zu generieren.



Abbildung 89: Einflussfaktoren der wasserstoffinduzierten Korrosion (Quelle: TH Köln)

7 Ausblick

Die aktuellen politischen Entwicklungen, im Zusammenhang mit der Festlegung von Schadstoffgrenzwerten und der Erreichung ambitionierter Klimaschutzziele im Kontext mit der Energiewende zwingt Gasnetzbetreiber, Anlagenbauer und Betreiber von Thermoprosessanlagen gleichermaßen dazu, die CO₂-Emissionen von Feuerungen thermoprosesstechnischer Anlagen zu verringern. Durch die Analyse der Auswirkungen der Wasserstoffzumischung zum Erdgas auf verschiedene Produkte gasgefeuerter Thermoprosesse der Metallindustrie und auf typische Werkstoffe gasführender Installationen können nun Fragen der Branchenvertreter beantwortet werden.

Durch die Darstellung der Forschungsergebnisse ergibt sich konkret für klein- und mittelständische Unternehmen folgender Nutzen:

- Die Einspeisung von Wasserstoff ins Erdgasnetz kann weiter ausgebaut werden. Die möglichen Auswirkungen auf verschiedene Produkte aus Thermoprosessen sind den Betreibern und Herstellern damit bekannt.
- Hersteller und Betreiber von Gasverteilnetzen, Gasdruckregel- und Messanlagen sowie Verantwortliche für gasführende Installationen in Betrieben erhalten wichtige Informationen bezüglich der zu erwartenden Einflüsse einer H₂-Zumischung auf die verwendeten Materialien. Bestandsanlagen können voraussichtlich bei moderaten Drücken und Temperaturen vielfach weiter genutzt werden.
- Insbesondere Glühprozesse von Eisenmetallen zeigen keine Hinweise auf einen erhöhten Wasserstoffeintrag in das Glühgut bei Verwendung von stark wasserstoffhaltigen Brenngasen. Die Prozessführung bedarf daher auch bei hohen H₂-Zumischungen keiner größeren Änderung.
- Die Vielzahl der im Rahmen des Projektes durchgeführten werkstoffwissenschaftlichen Analysen und Methoden sowie deren Ergebnisse ermöglicht es in der Gesamtschau für spezielle Produkte und deren Einsatzbereiche Verfahren auszuwählen, die eine Bewertung möglicher Beeinträchtigungen der Werkstoffeigenschaften durch H₂ erlauben.

Die genannten Aussagen zur künftigen industriellen Umsetzung der Forschungsergebnisse dienen vor allem KMU, die sich keine eigenen Forschungsabteilungen leisten können, aber auf diesem Wege von den Ergebnissen des durchgeführten Projektes profitieren und somit ihre Standortsicherheit und Zukunftsfähigkeit gewährleisten können.

8 Handlungsempfehlungen

Das Aufstellen eines Maßnahmenkatalogs und die Erarbeitung von Handlungsempfehlungen ist nicht ohne weiteres pauschal möglich, da der korrosive Einfluss von Wasserstoff auf metallische Werkstoffe von einer Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren abhängt. Nachfolgend sind die wichtigsten Erkenntnisse der durchgeführten Wasserstoffbeladungen und Werkstoffprüfungen hinsichtlich wasserstoffinduzierter Korrosionsschäden aufgeführt.

- Das elektrolytische Beladen von Zugproben und von Umlaufbiegeproben aus dem Werkstoff P355NL2 führte zu einem leichten Abfall der Dehnungskennwerte A und Z sowie zu einer Verringerung der ertragbaren Schwingspiele beim Umlaufbiegeversuch. Bei dem Werkstoff S960QL führte die elektrolytische Beladung hingegen zu einer Halbierung der Dehnungskennwerte A und Z im Vergleich zur Referenz. Dies bestätigt die zuvor gemachte Annahme, dass Stähle mit martensitisch-bainitischem Gefüge und hoher Festigkeit anfälliger für wasserstoffinduzierte Korrosionsschäden sind als Stähle mit ferritisch-perlitischem Gefüge wie der P355NL2. Beim P355NL2 sind die Auswirkungen der elektrolytischen Beladung bei zyklischer Materialbeanspruchung (Umlaufbiegeversuch) jedoch höher als bei statischer Belastung (Zugversuch).
- Das Wärmebehandeln von Baustählen bei Feuerung wasserstoffhaltiger hat keinen Einfluss auf die Dehnungskennwerte, da bei Temperaturen von mind. 200 °C die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs steigt und zuvor absorbiertes Wasserstoff angeregt wird, aus dem Metallgitter zu diffundieren. Im Falle von hochfesten vergüteten Baustählen sollte jedoch auf eine Wärmebehandlung unter Nutzung wasserstoffhaltiger Brenngase verzichtet werden, da schon geringe Mengen von diffusiblen Wasserstoff Werkstoffschäden verursachen können.
- Durch die Umschmelzversuche der Nichteisenmetalle mittels wasserstoffhaltiger Brenngase konnten aus dem Kupfer- und dem Messingwerkstoff keine reproduzierbaren Zugproben hergestellt werden. Aus dem Aluminiumwerkstoff war die Herstellung von prüfbaren Zugproben zwar möglich, durch die geringen Referenzwerte konnte jedoch kein Abfall der Dehnungskennwerte festgestellt werden. Bei jeder Brenngaszusammensetzung, auch bei 100 Vol.-% Erdgas, konnte mittels der Wasserstoffgehaltsanalysen ein Wasserstoffeintrag festgestellt werden. Durch die zum Teil großen Streuungen der Werte auch bei den Referenzwerten, konnten durch die Wasserstoffgehaltsanalysen keine klaren Aussagen über einen Zusammenhang zwischen Wasserstoffbeimischungen und dem tatsächlich gemessenen Wasserstoffgehalt getroffen werden.
- Durch den Vergleich der elektrolytischen und der Druckwasserstoffbeladung des Bestandmaterials konnte deutlich gemacht werden, dass ein Teil des eingesetzten Materials (Stahlguss GE300 +N) durch Wasserstoff geschädigt werden kann. Allerdings sind dabei die Art des Korrosionsangriffes sowie die Betriebsbedingungen entscheidend, ob es zur Schädigung durch Wasserstoff kommt. Es konnte gezeigt werden, dass das Bestandmaterial durch reinen Druckwasserstoff bei 35 bar und Raumtemperatur über einen Zeitraum von ca. zwei Monaten nicht geschädigt wird. Daher sollte im Nachgang das Material bei höheren Drücken sowie höheren Temperaturen und über einen längeren Zeitraum getestet und untersucht werden.
- Da die Ergebnisse des Gusseisens EN-GJS-350-22 nicht auswertbar waren, sollte dieser Werkstoff mit neuem Material untersucht werden.

Mit Bezug auf die im Juni 2020 beschlossene Nationale Wasserstoffstrategie der Bundesregierung Deutschland werden Wasserstoffbeimischungen in das Erdgasnetz in Zukunft eine große Rolle spielen.

Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit konnte ein Ansatz zur Einordnung verschiedener Eisenmetalle anhand der Gefügestruktur gemacht werden. So sind Baustähle, welche im Regelfall Streckgrenzen zwischen 250 MPa und 500 MPa aufweisen eher unempfindlich gegenüber wasserstoffinduzierten Korrosionsschäden. Anders verhält es sich mit höherfesten Stählen, welche Streckgrenzen von zum Teil 1.000 MPa aufweisen. Diese sind auf Grund ihrer Mikrostruktur anfälliger für wasserstoffinduzierten Korrosionen. Bei Herstell- und Weiterverarbeitungsprozessen, die in wasserstoffhaltigen Atmosphären stattfinden sollen, ist diese Unterscheidung der Eisenmetalle unbedingt zu beachten.

Weiterhin wird bei Schmelzprozessen zur Herstellung oder Umformung von Nichteisenmetallen die Bedeutung von Entgasung und andere Verfahren zur Schmelzbehandlung zunehmen, um zu gewährleisten, dass auch bei Feuerung wasserstoffhaltiger Brenngase die Schmelze nicht durch Gase, wie Wasserstoff, verunreinigt wird und es so zu Korrosionsschäden der hergestellten Produkte kommt.

9 Projektplan

Der Zeitplan für das Projekt „H₂-Substitution II“ (siehe **Abbildung 90**) sah inklusive einer kostenneutralen Verlängerung eine Projektlaufzeit vom 01.09.2019 bis zum 30.10.2021 vor. Dieser Zeitplan wurde eingehalten.

Tabelle 33: Personaleinsatz im Projektzeitraum, IWA

2019	A	B	C
September	0,5		
Oktober	0,5		
November	0,5		
Dezember	1,0		
Summe	2,5		

2021	A	B	C
Januar	1,0		0,5
Februar	1,0		0,5
März	1,0		0,5
April	1,0		0,5
Mai	1,0		0,5
Juni	1,0		0,5
Juli	1,0		0,5
August	1,0		0,5
September	1,0		0,5
Oktober	1,0		0,5
November	1,0		0,5
Summe	11,0		5,5

2020	A	B	C
Januar	1,0		
Februar	1,0		
März	1,0		
April	1,0		0,5
Mai	1,0		0,5
Juni	1,0		0,5
Juli	1,0		0,5
August	1,0		0,5
September	1,0		0,5
Oktober	1,0		0,5
November	1,0		0,5
Dezember	1,0		0,5
Summe	12,0		4,5

Tabelle 34: Personaleinsatz im Projektzeitraum, GWI

	HPA-A	HPA-C	HPA-F
	Ingenieur	Techniker	HiWi
Gesamt 2021	8,84	4,11	6,29
Gesamt 2019 - 2021	21,23	15,13	13,13

Arbeitsschritt	Kurzbezeichnung	1. Jahr												2. Jahr											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1.1	Identifikation potenziell H ₂ -sensibler Prozesse	■	■																						
1.2	Auswahl von Prozessen und Prozessschritten für Ofenversuche		■	■	■																				
1.3	Definition von Randbedingungen für die experimentellen Untersuchungen			■	■	■																			
1.4	Definition werkstoffwissenschaftlicher Untersuchungen				■	■	■	■																	
2.1	Aufbau der Versuchsofenanlage zur Behandlung von Materialproben					■	■	■	■																
2.2	Erprobung und Abstimmung der Versuchsofenanlage						■	■	■	■															
2.3	Durchführung von Referenzversuchen mit Erdgas							■	■	■	■	■													
2.4	Materialbeschaffung und Probenherstellung				■	■	■	■	■																
2.5	Vorversuche						■	■	■	■															
2.6	Werkstoffwissenschaftliche Untersuchungen der Referenzproben							■	■	■	■	■													
2.7	Auswertung der Referenzergebnisse								■	■	■	■	■												
3.1	Erstellung eines Versuchsplans für Ofenversuche mit Erdgas/H ₂ -Gemischen											■	■												
3.2	Durchführung von Ofenversuchen mit Erdgas/H ₂ -Gemischen													■	■	■	■	■							
3.3	Werkstoffwissenschaftliche Analyse der Proben aus 3.2														■	■	■	■	■						
3.4	Auswertung der Ergebnisse aus 3.3															■	■	■	■	■					
4.1	Konzeptionierung einer Versuchsanlage zur Untersuchung von Leitungs- und Armaturenwerkstoffen													■	■	■	■								
4.2	Aufbau und Inbetriebnahme der Versuchsanlage gemäß 4.1														■	■	■	■							
4.3	Durchführung von Versuchen mit Leitungs- und Armaturenwerkstoffen unter Erdgas/H ₂ -Atmosphären															■	■	■	■	■					
4.4	Werkstoffwissenschaftliche Analyse der Proben aus 4.3																■	■	■	■	■				
4.5	Auswertung der Ergebnisse aus 4.4																	■	■	■	■	■			
5	Entwicklung von Handlungsempfehlungen																				■	■	■	■	■
6	Berichterstellung																						■	■	■

Abbildung 90: Projektzeitplan

9.1 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Für die durchgeführten Arbeiten waren die geplanten Mitarbeiter (studentische Hilfskräfte, Techniker und Ingenieure) im beantragten Umfang tätig. Die geplanten und bisher geleisteten Arbeiten entsprechen dem begutachteten und bewilligten Antrag und sind daher für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

Neben den durch das GWI und das IWA geleisteten Arbeiten wurden zusätzliche Leistungen Dritter in Anspruch genommen. Das Ingenieurbüro Odenthal, Zum alten Wasserwerk 6, 51491 Overath hat einen Teil der Werkstoffproben hergestellt. Das MICA Analyselabor, Hansaallee 321, 40549 Düsseldorf, hat die im Kapitel 4.5.2 beschriebenen Wasserstoffgehaltsanalysen durchgeführt. Die erbrachten Leistungen Dritter waren für die erfolgreiche Bearbeitung des Projektes notwendig und angemessen.

10 Gegenüberstellung von Forschungszielen und Forschungsergebnissen

Tabelle 35: Forschungsziele und Forschungsergebnisse

Forschungsziel	Erzieltes Ergebnis
Aufbau und Evaluation einer Versuchsapparatur zum Nachweis von wasserstoffinduzierten Korrosionen von metallischen Proben.	Der Aufbau einer Versuchsapparatur am IWA für die reproduzierbare Beladung von metallischen Werkstoffproben ist erfolgt.
Ermittlung geeigneter Werkstoffprüfungen zur zuverlässigen Feststellung wasserstoffinduzierter Korrosionen bei metallischen Werkstoffen.	Die Auswahl geeigneter Werkstoffprüfungen zur Ermittlung und Feststellung von wasserstoffinduzierter Korrosion ist erfolgt.
Untersuchung der Auswirkungen von Erdgas-H ₂ -Gemischen auf die Produktqualität von Wärmebehandlungsprozessen bei Eisenmetallen.	Experimentelle Untersuchungen eines Eisenmetalls bei fünf Erdgas/H ₂ -Gemischen wurden an der GWI-Versuchsanlage durchgeführt und werkstoffwissenschaftlich am IWA untersucht.
Untersuchung der Auswirkungen von Erdgas-H ₂ -Gemischen auf die Produktqualität von Gießereiprozessen zur Umformung von Nichteisenmetallen, speziell Aluminium und Kupferlegierungen.	Experimentelle Untersuchungen von Nichteisenmetallen (Aluminium, Kupfer, Messing) bei fünf Erdgas/H ₂ -Gemischen wurden an der GWI-Versuchsanlage durchgeführt und werkstoffwissenschaftlich am IWA untersucht. Auf Grund der schlechten Oberflächengüte der Kupfer- und Messingproben konnten jedoch keine belastbaren Ergebnisse erzeugt werden.
Untersuchung der Auswirkung von H ₂ -Zumischungen ins Erdgasnetz auf die Produktqualität von gasführenden Installationen	Experimentelle Untersuchungen von Bestandmaterial der Erdgasinfrastruktur wurden am GWI in einem Druckwasserstoffbehälter durchgeführt und anschließend am IWA untersucht
Erstellung eines Maßnahmenkataloges und von Handlungsempfehlungen bei der Verwendung von Wasserstoff angereichertem Erdgas	Mögliche Maßnahmen und Handlungsempfehlungen wurden aufgezeigt.

11 Nutzen der Forschungsergebnisse

Die Zusammenarbeit des Gas- und Wärme-Institut Essen e. V., des Instituts für Werkstoffanwendung und der Industriepartner gewährleistete eine fach- und branchenübergreifende sowie umfassende Aufarbeitung der Fragestellung bzw. der Zielstellung des Projektes. Über die Beteiligten ist auch ein schneller Transfer der Ergebnisse zu den Betreibern gegeben. Aufgrund der unterschiedlichen und branchenübergreifenden Herangehensweise sind eine maximale Erfolgsquote und ein Transfer der Ergebnisse in diverse Sparten und Industriezweige sichergestellt. Die Forschungspartner haben dabei die theoretischen, labor- und messtechnischen Untersuchungen in enger Abstimmung mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt. Diese Diskussionen sorgten auch dafür, dass erste Ergebnisse den beteiligten Firmen sehr schnell zur Verfügung stehen. Die Gewährleistung der praktischen Umsetzbarkeit wird durch die beteiligten Firmen aus den unterschiedlichsten Bereichen (Anlagenbetreiber, Netzbetreiber, Brennerhersteller, Anlagenbauer, etc.) und ihre Teilnahme an den Sitzungen der projektbegleitenden Arbeitsgruppe garantiert.

Bisherige und zukünftig geplante Tätigkeiten zum Ergebnistransfer:

Bisher wurden zu Beginn des Projektes (Oktober 2019) ein Kick-Off-Meeting und eine weitere Sitzung (Februar 2021) mit dem projektbegleitenden Ausschuss zur Absprache der geplanten Arbeiten und zu Diskussionen der Ergebnisse durchgeführt. Eine abschließende Sitzung im Oktober 2021 führte die Teilnehmer der Projektgruppe noch einmal zusammen, so dass die positiven Forschungsergebnisse des Projektes den unterschiedlichen Sparten dargestellt werden konnten.

Weiterhin fanden zahlreiche Gespräche mit den beteiligten Industrieunternehmen statt.

In den Tätigkeitsberichten der Jahre 2020 und 2021 des GWI wurde ebenfalls über den Stand der Arbeiten berichtet. Das Aufsichtsgremium des GWI wurde regelmäßig über die Arbeiten informiert.

Auf der Website des GWI ist ein Steckbrief zum Projekt hinterlegt.

Der Abschlussbericht wird ebenfalls auf der Homepage veröffentlicht. Ein Hinweis dazu wird über die GWI social Media Kanäle erfolgen. Weiterhin ist eine Veröffentlichung in der „Prozesswärme“ und in der „Stahl und Eisen“ in 2022 geplant.

11.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten vielfältigen Untersuchungen zeigen, inwieweit metallische Produkte aus Thermoprozessen auf die Feuerung von mit Wasserstoff angereicherten Erdgasen reagieren und welchen Einfluss Wasserstoff im Material auf typische Werkstoffkennwerte hat. Ferner wurde dargestellt, wie sich eine Wasserstoffatmosphäre auf Materialien der gasführenden Installation auswirkt.

Als besonders relevant hat sich hierbei im Bereich der Eisenmetalle die Gefügestruktur herausgestellt. Die Feinheit der Struktur lässt Rückschlüsse auf die Empfindlichkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Korrosion zu. Als Indikator hierfür kann die Streckgrenze bzw. die Eingruppierung der zu behandelnden oder herzustellenden Werkstoffe herangezogen werden.

Anlagenbetreiber werden durch die erzielten Ergebnisse sicher dahingehend sensibilisiert, dass bei bestimmten Werkstoffgruppen eine Wasserstoffaufnahme zu Einbußen bei der Produktqualität führen kann. Insgesamt betrachtet, kann jedoch bei einer Vielzahl von Materialien die gewohnte Prozessführung beibehalten werden, ohne dass mit negativen Effekten aufgrund der Verwendung von Wasserstoff zu rechnen ist.

Betreiber von Gasverteilnetzen und Unternehmen mit betriebseigenem Gasnetz bekommen die Gewissheit, dass zumindest bei den im Rahmen des Projektes untersuchten Werkstoffen und Druckbereichen für gasführende Installationen überwiegend keine Beeinträchtigungen zu erwarten sind. Dies gilt sowohl bei Bestands- als auch bei Neuanlagen.

11.2 Wirtschaftlicher Nutzen für KMU

Der wirtschaftliche Nutzen für Anlagenbetreiber, für Hersteller von Anlagen und Komponenten und für Gasnetzbetreiber ist direkt mit dem oben genannten technischen Nutzen in Zusammenhang zu bringen. Der wirtschaftliche Hauptnutzen der Ergebnisse dieses Forschungsvorhaben liegt in der kontinuierlichen Gewährleistung einer konstanten Qualität von metallischen Produkten aus industriellen Thermoprosessen. Hierdurch wird Ausschuss vermieden und damit letztlich auch die Entstehung wirtschaftlicher Verluste für die jeweiligen Unternehmen.

Durch das Aufzeigen der Auswirkungen der H₂-Zumischung zum Erdgas für verschiedene Thermoprosesse und Werkstoffe werden Möglichkeiten zur Nutzung von Wasserstoff im Allgemeinen und vor allem im Zuge der deutschen Energiewende für Unternehmen vermittelt. Dies verschafft den Unternehmen Wettbewerbsvorteile durch reduzierte CO₂-Emissionen. Für Anlagenbauer und Zulieferer bieten sich bei Akzeptanz von Wasserstoff neue Absatzmöglichkeiten für H₂-optimierte Produkte bzw. für eine Umstellung von Bestandsanlagen.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhaben erzielten Ergebnisse verschaffen dem Standort Deutschland, insbesondere den klein- und mittelständischen Unternehmen, welche meist nicht über eine eigene Forschungs- und Entwicklungsabteilung verfügen, einen deutlichen Vorsprung bezüglich der Sensibilisierung für die Besonderheiten einer H₂-Zumischung auf den Prozess und auf die Produktqualität.

Die Anlagenbetreiber sind durch den Knowhow-Gewinn sicher zukünftig bereit, Maßnahmen zur Nutzung von H₂-reichen Brenngasen oder reinem Wasserstoff zu treffen, um auf die durch die Energiewende gegebenen Herausforderungen reagieren zu können somit auch zukünftig ihre Wettbewerbsfähigkeit durch fundiertes Wissen zu sichern.

Verteilnetzbetreiber und Nutzer von betrieblichen Gasversorgungsnetzen erhalten frühzeitig wichtige Informationen darüber, ob und ggf. in welchem Umfang Änderungen an bestehenden Anlagen notwendig sind und welche Aspekte bei der Anlagenneuplanung zu berücksichtigen sind. Dies sichert den wirtschaftlichen Betrieb.

12 Transfermaßnahmen in die Wirtschaft

Tabelle 36: Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit (Blau: realisierte Maßnahmen)

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Projekt begl. Ausschuss	Vorstellung der Zwischen- und Endergebnisse	Webkonferenz	30.10.2019, 25.02.2021, 30.11.2021
Fachmessen	Wissenstransfer an Fachpublikum	z. B. GAT, E-world, Thermprocess, Aluminium	Alle 1 bis 4 Jahre
Veröffentlichung in Fachzeitschriften	Wissenstransfer an Fachunternehmen verschiedener Wirtschaftszweige	u. a. ewp, gwf, CIT, heat processing	Nach Vorliegen erster Ergebnisse
Fachbeirat	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	GWl, VDEh, DVGW	jährlich
Pressemitteilung	Bekanntmachung des Forschungsprojekts	Online, Pressestelle TH-Köln	16.12.2021
Projektsteckbrief	Information einer breiten Öffentlichkeit	GWl-Website	2019
Projektvorstellung	Information einer breiten Öffentlichkeit	Online, Website TH-Köln	2021
Tätigkeitsbericht	Berichte über den Fortschritt öffentlich geförderter Projekte	GWl eigene Publikation	GWl-Tätigkeitsbericht 2019/2020
Veröffentlichung auf Konferenzen und Tagungen	Vorstellung der bisher erzielten Ergebnisse	Paper + Vortrag, 29. Flammentag	17.9.2019
Newsletter des GWl	Regelmäßiges Update der Ergebnisse	Email	Vierteljährlich
Abschlussbericht	Zusammenfassung und Bereitstellung der Ergebnisse für PbA und interessierte KMU, Veröffentlichung auf der GWl-Website	Barrierefreier Download, GWl-Website	Mai 2022
Veröffentlichung in Organen der TH-Köln	Information für den Kollegenkreis und Alumni der TH Köln	Inside out, Projekte & Publikationen	Nach Projektstart und nach Vorliegen erster Ergebnisse
YouTube	Information einer breiten Öffentlichkeit	YouTube-Kanal Welt der Werkstoffe	29.01.2022

Tabelle 37: Geplante Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens (Blau: realisierte Maßnahmen)

Maßnahme	Ziel	Ort / Rahmen	Datum / Zeitraum
Newsletter-Beitrag	Information v. Fachfirmen	Online / E-Mail	
Abschlussbericht auf der Website	Information einer breiten Öffentlichkeit	Barrierefreier Download, GWI-Website	Mai 2022
Beteiligung an Fachmessen/ Kongress	Wissenstransfer an Fachpublikum	z. B. GAT, E-world, Thermprocess, Aluminium, Härtereikongress	Alle 1 – 2 Jahre
Tagungen	Etablierung des Know-hows in Industrieunternehmen	Praxistagung Effiziente Brennertechnik für Industrieöfen,	Alle 1 – 2 Jahre
Veröffentlichung in Fachzeitschriften	Wissenstransfer an Fachunternehmen verschiedener Wirtschaftszweige	Artikel für Fachmagazin "Prozesswärme"	Geplant Herbst 2022
Fachbeirat	Ergebnis-Präsentation, Wissenstransfer an Fachpublikum	VDEh, AWT, VDMA, FOGI	
Weitergabe von ausführlichen Forschungsberichten an alle Interessierten	Verbreitung der Forschungsergebnisse	Verteilung einer digitalen Version an den PbA und weitere Interessierte	25.05.2022

13 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die Einbindung von Brennerherstellern, Anlagenbauern, Anlagen- und Netzbetreibern in den projektbegleitenden Ausschuss garantiert einen direkten Kenntnistransfer der Forschungsergebnisse in die relevanten Industriezweige. Um die praktische Umsetzung der Ergebnisse branchenweit, unternehmensübergreifend und diskriminierungsfrei allen Beteiligten zur Verfügung zu stellen, ist eine exklusive Nutzung der Ergebnisse durch eine oder mehrere Unternehmen ausgeschlossen. Das GWI ist seit Jahren ein etabliertes Mitglied der Gaswirtschaft und Veranstalter von Kursen, Seminaren und Kolloquien zu aktuellen Problemstellungen. Die erzielten Forschungserkenntnisse werden durch die Durchführung dieser Veranstaltungen direkt an interessierte Kunden weitergegeben. Den Firmen wird dadurch die Möglichkeit gegeben, sich über die Ergebnisse öffentlicher Forschungsvorhaben detailliert zu informieren.

Das Institut für Werkstoffanwendung (IWA) ist angesiedelt an der Fakultät für Anlagen, Energie- und Maschinensysteme der TH Köln und seit Jahrzehnten tätig in anwendungsrelevanten Forschungsfragen zu allen Werkstoffklassen. Bei den am Institut tätigen Professoren handelt es sich um Experten aus verschiedenen Disziplinen der Werkstoffwissenschaften. Die gewonnenen Erkenntnisse werden in die Lehre integriert und somit Bestandteil des Wissens angehender Ingenieure unterschiedlicher Fachrichtungen. Eine bereits veröffentlichte Pressemitteilung der TH Köln hat bereits große Verbreitung gefunden, sodass diverse Firmen und Verbände ihr Interesse an den Ergebnissen bekundet haben. Zudem ist eine Veröffentlichung des IWA für eine Fachzeitschrift in Arbeit. Des Weiteren werden die erreichten Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen, in Fachzeitschriften sowie im Internet (www.gwi-essen.de) veröffentlicht. Zusätzlich sitzen Mitarbeiter des GWI in den Ausschüssen des DVGW, der DVV, des VDEh, der HVG und des VDMA, in denen die Ergebnisse der Projekte regelmäßig vorgestellt werden. Somit erscheint ein schneller und direkter Transfer der Ergebnisse in die Industrie gewährleistet.

14 Danksagungen

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle bei den Partnern des Projektbegleitenden Ausschusses für deren Mitarbeit und unentgeltliche Bereitstellung von Material, Personal und fachlicher Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi).

Das GWI und IWA bedankt sich auch für die Konstruktion und Fertigung des Druckbehälters für die Auslagerungsversuche in Druckwasserstoff bei der Firma E. Prang Apparatebau aus Bensberg, Bergisch Gladbach.

Des Weiteren gilt unser Dank der Thyssengas GmbH aus Dortmund für die Bereitstellung von Bestandmaterial der Erdgasinfrastruktur sowie Herrn Prof. Krug von der TH Köln für die Bereitstellung der Versuchsanlage zur Bestimmung der Unterdruck-Dichte bei Aluminiumschmelzen.

15 Literaturverzeichnis

- [1] Dr. Tim Nowakowski, Abschlussbericht IGF 18518 N/1 (2017)
- [2] Umweltbundesamt, Erneuerbare Energien in Zahlen (2022)
- [3] Deutscher Bundestag, Grenzwerte für Wasserstoff in der Erdgasinfrastruktur (2019).
- [4] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Korrosion von Metallen und Legierungen - Grundbegriffe (ISO 8044:2015) 01.040.77; 77.060(DIN EN ISO 8044), 10772 Berlin, Beuth Verlag GmbH 10772 Berlin, 2015.
- [5] E. Roos, K. Maile, Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung, 5th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2015.
- [6] M. Pohl, Wasserstoff in Metallen: Hochschulpraktikum, Bochum, 2021.
- [7] E. Macherauch, H.-W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde: 100 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2019.
- [8] F. Hitzigrath, Bestimmung von diffusiblem Wasserstoff in hochfesten Stählen in Bezug auf die Gitterstruktur. Dissertation, Duisburg, 2018.
- [9] H. Gräfen, D. Kuron, Werkstoffverhalten in Wasserstoff, Chemie Ingenieur Technik 59 (1987) 555–563.
- [10] T. Keller, Verhalten von Wasserstoff in Titanlegierungen: Absorption, Diffusion und Phasenumwandlungen. Dissertation, Darmstadt, 2005.
- [11] C. Schäfer, Diffusionseigenschaften bestimmter Metalle bei der Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung. Dissertation, München, 2010.
- [12] B. Ilschner, R.F. Singer, Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien, 6th ed., Springer-Verlag, Berlin, 2016.
- [13] M. Pohl, Hochschulpraktikum - Wasserstoff in Metallen. Vortragsreihe, Bochum, 2021.
- [14] S. Joest, M. Fichtner, M. Wietschel, Woher kommt der Wasserstoff in Deutschland bis 2050, ^ Schlussbericht GermanHy, 2009
- [15] J. Vos, H. Knoef, M. Hauth, U. Seifert, H. Hofbauer, M. Fuchs, L. Cusco, L. Véchet, T. E. Pedersen, R. M. Hummelshoj, I. Ivanov, R. Buehler und E. Oettel, „Leitfaden für die sichere und umweltverträgliche Biomassevergasung,“ Intelligent Energy Europe,, 2010.
- [16] S. Spielmann, „Schwankungen im Erdgasnetz und die Auswirkungen auf die industrielle Feuerungsanlage,“ VIK-Mitteilungen, pp. 17-19, 2012.
- [17] B. Slim, H. Darneveil, G. van Dijk, D. Last, G. Pieters, M. Rotink, J. Overdiep und H. Levinsky, Should we add hydrogen to the natural gas grid to reduce CO2 emissions (Consequences for gas utilization equipment), Amsterdam: 23rd World Gas Conference, 2006.
- [18] H. Krause und G. Müller-Syring, „Das Erdgasnetz als Speicher für regenerative Energie,“ gwf Gas|Erdgas, pp. 764-770, 2010.
- [19] Deutsche Energie-Agentur, Integration erneuerbaren Stroms in der Erdgasnetz. Power-to-Gas:- eine innovative Systemlösung für die Energieversorgung von morgen entwickeln, Berlin, 2012.
- [20] J. Schaffert, Power to Gas technologies as a toolbox for sector coupling in the future energy system, Essen: IFRF Topic Oriented Technical Meeting "Gaseous fuels for industry and power generation: challenges and opportunities, 2017.
- [21] G. Müller-Syring, M. Henel, H. Krause, H. Rasmusson, H. Malker, W. Köppel, T. Höcher, M. Sterner und T. Trost, „Power-to-Gas: Entwicklung von Anlagenkonzepten im Rahmen der DVGW-Innovationsoffensive,“ gwf-Gas|Erdgas Ausgabe 11, pp. 770-777, 2011.

- [22] M. Kippers, J. C. de Laat, R. J. Hermkens, J. J. Overdiep, A. van der Molen, W. C. van Erp und A. van der Meer, „Pilot Project on Hydrogen Injection in Natural Gas on Island of Ameland in the Netherlands,“ in International Gas Union Research Conference, Soul, Korea, 2011.
- [23] „Wasserstoff in aardgas op Ameland,“ KIWA, pp. GT-120093, 2012.
- [24] „Hydrogen and natural gas: a new energy field: The French government supports the GRHYD demonstration project,“ GdF-Suez, p. Pressemitteilung, 2012.
- [25] DVGW, DVGW-Regelwerk G 260 (A) (Ausgabe 09/2021).
- [26] M. Zapf, Stromspeicher und Power-to-Gas im deutschen Energiesystem - Power-to-Gas - Stand der Technik und Einsatzmöglichkeiten, Wiesbaden: Springer-Vieweg, 2017.
- [27] Gas- und Wärme-Institut Essen e.V..
- [28] A. Giese und J. Benthin, „Development of a concept for efficiency improvement and decreased NO_x production for natural gas-fired glass melting furnaces by switching to a propane exhaust gas fired process,“ in 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems , Perugia, Italien, 2020.
- [29] J. Leicher, A. Giese, A. Tali, M. Wersch, S. Franke, H. Krause, Dörr und M. Kunert, „Gasbeschaffensänderungen: Auswirkungen auf industrielle Feuerungsprozesse und erste Lösungsansätze,“ Gaswärme International Ausgabe 6, pp. 43-57, 2013.
- [30] EU Gas Quality Harmonization Pilot Project Progress Meeting- Danish case example, Bonn, 2012.
- [31] K. Altfeld, J. Schenk und P. Schley, „Auswirkungen von 2% Wasserstoff im Erdgas auf Gasbrenner und Gasmotoren,“ gwf-gas|Erdgas, p. 620, 2012.
- [32] Dieter Kuron (Ed.), Wasserstoff und Korrosion, 2nd ed., Irene Kuron, Bonn, 2000.
- [33] M. Bonnet, Wiley-Schnellkurs Werkstoffkunde, 1st ed., Wiley-VCH; Wiley, Weinheim, 2017.
- [34] F. Ostermann, Anwendungstechnologie Aluminium, 3rd ed., Springer Vieweg, Berlin u. a., 2014.
- [35] BDG-Richtlinie, Unterdruck-Dichtprüfung Bestimmung des Dichte-Index für Aluminiumgusslegierungen, 2015.
- [36] Dechema, Korrosions- und chemische Beständigkeit von Metallen, in: Dechema-Werkstoff-Tabelle - Korrosions- und chemische Beständigkeit von Metallen, pp. 213–217.
- [37] Pfeifer, Herbert, Praxishandbuch Thermoprozesstechnik, 2nd ed., Vulkan-Verl., Essen, 2010.
- [38] A.K. Dahle, K. Nogita, S.D. McDonald, C. Dinnis, L. Lu, Eutectic modification and microstructure development in Al–Si Alloys, Materials Science and Engineering: A 413-414 (2005) 243–248.
- [39] G. Baumgartner, Das mikromechanische Verhalten von binären Aluminium-Silizium-Legierungen unter Last. Dissertation, München, 2019.
- [40] A.M. Samuel, F.H. Samuel, H.W. Doty, S.V. Gallardo, Der Einfluss von Strontium und Aluminium-Oxiden auf die Porositätsbildung in Al-Si-Gussteilen, Der Einfluss von Strontium und Aluminium-Oxiden auf die Porositätsbildung in Al-Si-Gussteilen in Giesserei-Praxis 7 (2019) 30–37.
- [41] P. Krug, Melt reactions and melt quality. Vorlesungsskript, Köln, 2019.
- [42] J. Freudenberger, M. Heilmaier, Materialkunde der Nichteisenmetalle und -legierungen, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2020.
- [43] Deutsches Kupferinstitut, Schweißen von Kupfer und Kupferlegierungen, Düsseldorf, 2009.
- [44] K. Dies, Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., 1967.
- [45] L. Moderer, Einfluss und Untersuchung der wesentlichen Parameter auf den Gasgehalt in Kupferschmelzen bei Gießereiofen. Diplomarbeit, Leoben, 2009.
- [46] Deutsches Kupferinstitut, Kupfer-Aluminium-Legierungen, Düsseldorf, 2010.

- [47] Deutsches Kupferinstitut, Niedriglegierte-Kupferwerkstoffe, Düsseldorf, 2012.
- [48] X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, Y. Wang, X. Song, Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention, Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention in *Acta Materialia* 33 (2020) 759–773.
- [49] F. Hitzgrath, Bestimmung von diffusiblem Wasserstoff in hochfesten Stählen in Bezug auf die Gitterstruktur. Dissertation, 2017.
- [50] S. Kühn, Einfluss von diffusiblem Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von hochfesten Mehrphasenstählen unter Berücksichtigung der Kaltverfestigung, Shaker, Aachen, 2011.
- [51] M. Tiegel, Zur Wasserstoff-induzierten Riss- und Blisterbildung in Eisen. Dissertation, Göttingen, 2016.
- [52] C. Schäfer, Diffusionseigenschaften bestimmter Metalle bei der Hochtemperatur-Wasserstoffabtrennung. Dissertation, München, 2010.
- [53] C.A. Zapffe, C.E. Sims, Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel, Hydrogen Embrittlement, Internal Stress and Defects in Steel in *The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers* (1941) 225–259.
- [54] K. Wackermann, F. Schweizer, W. Pfeiffer, Wasserstoffversprödung metallischer Werkstoffe: Adsorption, Diffusion und Werkstoffeigenschaften, Wasserstoffversprödung metallischer Werkstoffe: Adsorption, Diffusion und Werkstoffeigenschaften in *gwf Gas+Energie* (2019) 66–75.
- [55] G.G. Juilfs, Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien. Dissertation, Hamburg-Harburg, 2000.
- [56] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Nationales Reformprogramm 2020 - Die Nationale Wasserstoffstrategie, Berlin, 2020.
- [57] DIN EN 10028-3:2017-03, Flacherzeugnisse aus Druckbehälterstählen - Teil 3: Schweißgeeignete Feinkornbaustähle, normalgeglüht.
- [58] DIN EN 10025-6:2020-2, Warmgewalzte Flacherzeugnisse aus Baustählen - Teil 6: Technische Lieferbedingungen für Flacherzeugnisse aus Stählen mit höherer Streckgrenze im vergüteten Zustand.
- [59] H.-J. Bargel, G. Schulze, Werkstoffkunde, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018.
- [60] W.-D. Finkelburg (Ed.), Wärmebehandlung von Aluminium-Legierungen, GDA, Düsseldorf, 2007.
- [61] Thyssenkrupp Materials Services GmbH, Werkstoffdatenblatt unlegierte warmfeste Stähle: P355N/NH/NL1/NL2, 2017.
- [62] DIN EN 1706:2020-06, Aluminium und Aluminium Legierungen - Gussstücke - Chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften, 2020.
- [63] DIN EN 1982:2017-11, Kupfer und Kupferlegierungen - Blockmetalle und Gussstücke.
- [64] DIN 50125:2016-12, Prüfung metallischer Werkstoffe – Zugproben.
- [65] M. Bonnet, Wiley-Schnellkurs - Werkstoffkunde, 1st ed., WILEY_VCH, Weinheim, 2017.
- [66] X. Li, X. Ma, J. Zhang, E. Akiyama, Y. Wang, X. Song, Review of Hydrogen Embrittlement in Metals: Hydrogen Diffusion, Hydrogen Characterization, Hydrogen Embrittlement Mechanism and Prevention, 2020.
- [67] E. Prang & Co. Apparatebau GmbH & Co. KG, Technische Zeichnung - Druckbehälter AP4.
- [68] C. Kranz, Materialbereitstellung Rheinische Netzgesellschaft Köln, Köln, 2020.
- [69] Thyssengas GmbH, Infoassistent Thyssengas. netzzugang.thyssengas.com/publication/.

- [70] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen, Daten für den Gasbereich. www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Sachgebiete/Energie/Unternehmen_Institutionen/DatenaustauschUndMonitoring/MaStR/DefinitionenDatenGasbereich.pdf?__blob=publicationFile&v=3.
- [71] technical-ceramics, „technical-ceramics.com,“ 05 03 2021. [Online]. Available: <https://www.technical-ceramics.com/werkstoffe/siliciumcarbid/>
- [72] Kromschröder-Docuthek, Industriebrenner für Gas, 2021.
- [73] S. von Gersum und M. Wicker, „Neue low-NOx-Lösung für Hochgeschwindigkeitsbrenner,“ gaswärme-international, 2012.
- [74] M. Fiehl und H. Wuthnow, Auswirkungen der Zumischung erneuerbarer Energien im Erdgasnetz auf thermoprozesstechnische Anlagen in der keramischen Industrie Schlussbericht, Essen: AiF, 2017.
- [75] C. Jauernick, Aufbau und Evaluation einer Versuchsapparatur zum Nachweis von Wasserstoffversprödungen von metallischen Proben. Bachelorarbeit, Köln, 2020.
- [76] MICA Analyselabor, Gasanalysen. www.mica-gmbh.de/de/gasanalysen/.
- [77] DIN EN ISO 6892-1:2020-06, Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur.
- [78] DIN EN ISO 7539-7:2018-05, Korrosion von Metallen und Legierungen - Prüfung der Spannungsrisskorrosion Teil 7: Prüfung mit langsamer Dehngeschwindigkeit.
- [79] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Prüfung metallischer Werkstoffe – Zugproben 77.040.10(DIN 50125), 10772 Berlin, Beuth Verlag, 2016.
- [80] DIN 50113:2018-12, Prüfung metallischer Werkstoffe – Umlaufbiegeversuch, 2018.
- [81] DIN EN 50100:2016-12, Schwingfestigkeitsversuch – Durchführung und Auswertung von zyklischen Versuchen mit konstanter Lastamplitude für metallische Werkstoffproben und Bauteile, 2016.
- [82] Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Den Wasserstoffatomen in Stählen auf der Spur. www.mpie.de/3642701/juli2017.
- [83] DIN EN 10164:2018-12, Stahlerzeugnisse mit verbesserten Verformungseigenschaften senkrecht zur Erzeugnisoberfläche – Technische Lieferbedingungen, 2018.
- [84] M. Schneider, Seigerungszeilen bei hochfesten Baustählen. Telefonat, Overath, 2021.
- [85] A. Cziegler, Gefüge von Aluminiumgusslegierungen. Bachelorarbeit, Leoben, 2012.
- [86] S. Engler, X. Chen, Wasserstoff und Porosität in Aluminium-Silicium und Aluminium-Magnesium-Legierungen Teil II: Aluminium-Magnesium-Legierungen und Diskussion über die Porenbildung, Wasserstoff und Porosität in Aluminium-Silicium und Aluminium-Magnesium-Legierungen Teil II: Aluminium-Magnesium-Legierungen und Diskussion über die Porenbildung in Metallwissenschaft und Technik 45 (1991) 1225–1231.
- [87] K. Haberl, G. Geier, P. Schumacher, Die Eignung des Unterdruckdichtetests zur Bestimmung der Schmelzeinheit von Aluminiumlegierungen, Die Eignung des Unterdruckdichtetests zur Bestimmung der Schmelzeinheit von Aluminiumlegierungen in Giesserei Rundschau 55 (2006) 100–104.
- [88] V. Jakob, Untersuchung einer möglichen Wasserstoffkorrosion bei thermischen Prozessen zur Umwandlung und Herstellung metallischer Erzeugnisse durch Wasserstoffzumischungen. Masterarbeit, Köln, 2021.

- [89] M. Loidl, Entwicklung einer Prüfmethode zur Charakterisierung höchstfester Karosseriestähle hinsichtlich des Risikos zur Wasserstoff induzierten Rissbildung. Dissertation, Stuttgart, 2014.